

**ÜBER DEN KATALYTISCHEN OZONZERFALL
AN HALBLEITERN UND LUMINOPHOREN**

KARL FRANZ

Über den katalytischen Ozonzerfall an Halbleitern
und Luminophoren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München



vorgelegt

von

Karl FRANZ

aus

Bayerisch-Gmain

Oktober 1957

Über den katalytischen Geschwertsatz an Halbleitern
und Ammoniak.

Institut-Missionen

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

Tag der mündlichen Prüfung: 4.12.1957

Berichterstatte: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Vorgelegt

von

Karl Franz

BUS

Bayerisch-Gemein

Oktober 1957

In Dankbarkeit
meinen lieben Eltern
und meiner lieben Frau.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1955 bis Juni 1957 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof.Dr. G.-M. S c h w a b

bin ich für das große Interesse an dieser Arbeit, sein Wohlwollen und die großzügige Unterstützung während der Ausführung der Messungen zu größtem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
I. Vorbemerkung	1
II. Problemstellung	4
III. Bemerkung zum katalyt. Ozonzerfall	7
B. Experimenteller Teil	9
I. Ozonerzeugung	9
II. Ozonbestimmung	11
III. Auswertverfahren	14
IV. Ozonzerfall an Nickeloxiden	15
1. Zur Natur der Nickeloxide	15
a) Bestimmung der chem. Zusammensetzung	16
b) Bestimmung der phys. Eigenschaften	17
c) Meßergebnisse	22
d) Zusammenfassung und Diskussion	31
2. Ozonzerfall an fehlgeordneten Nickeloxiden	41
a) Meßanordnung und Meßverfahren	41
b) Auswertverfahren	43
c) Meßergebnisse	45
d) Zusammenfassung und Diskussion	59
V. Ozonzerfall an Leuchtstoffen	66
1. Versuchsanordnung	69
2. Auswertverfahren	73
3. Meßergebnisse	73
4. Zusammenfassung und Diskussion	88
C. Zusammenfassung	93
Literaturverzeichnis	96

A. Einleitung.

I. Vorbemerkung.

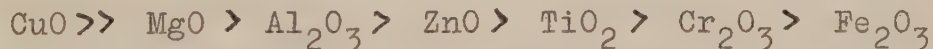
"Es ist also erwiesen, daß viele, sowohl einfache als zusammengesetzte Körper, sowohl in fester als in aufgelöster Form, die Eigenschaft besitzen, auf zusammengesetzte Körper einen, von der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft ganz verschiedenen Einfluß auszuüben, indem sie dabei in dem Körper eine Umsetzung der Bestandteile in anderen Verhältnissen bewirken, ohne daß sie dabei mit ihren Bestandteilen notwendig selbst teilnehmen, wenn dies auch mitunter der Fall sein kann.

Es ist dies eine ebensowohl der unorganischen als der organischen Natur angehörige neue Kraft zur Hervorrufung chemischer Tätigkeit, die gewiß mehr als man bis jetzt dachte verbreitet sein dürfte, und deren Natur für uns noch verborgen ist. Wenn ich sie eine neue Kraft nenne, ist dies dabei keineswegs meine Meinung, sie für ein von den elektrochemischen Beziehungen der Materie unabhängiges Vermögen zu erklären, im Gegenteil, ich kann nur vermuten, daß sie eine eigene Art der Äußerung von jenen sei. Solange uns indessen ihr gegenseitiger Zusammenhang verborgen bleibt, erleichtert es unsere Forschungen, sie vorläufig noch als eine Kraft für sich zu betrachten, gleichwie es auch unsere Verhandlungen darüber erleichtert, wenn wir einen eigenen Namen dafür haben. Ich werde sie daher, um mich einer in der Chemie wohlbekannten Ableitung zu bedienen, die katalytische Kraft der Körper und die Zersetzung durch dieselbe Katalyse nennen, gleichwie wir mit dem Wort Analyse die Trennung der Bestandteile der Körper, vermöge der gewöhnlichen Verwandtschaft verstehen."

Über hundert Jahre mußten noch vergehen, nachdem BERZELIUS in seiner, oben zitierten Abhandlung "über eine, die Bildung organischer Verbindungen in der lebenden Natur wirksame aber bisher nicht bemerkte Kraft" den Begriff Katalyse prägte, bis es gelang, die ersten Zusammenhänge zwischen dem Aufbau und der Wirkungsweise eines Katalysators zu finden.

Die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Erforschung der katalytischen Vorgänge erkannte bereits W.OSTWALD, jedoch fehlten ihm noch die theoretischen Erkenntnisse der chemischen Bindung, um die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Substrat richtig erkennen und deuten zu können.

Die nächste Arbeit, die von Bedeutung war, erschien erst 1925. In dieser führte TAYLOR den Begriff der "aktiven Zentren" ein. Im Anschluß daran wurde vielfach versucht, aktive Katalysatoren dadurch herzustellen, daß man ihre Oberfläche als "Berg- und Tallandschaft mit aktiven Gipfelatomen, in wilder Anordnung" auszubilden bestrebt war. Bald jedoch erkannte man, daß die Aktivität eines Katalysators nicht allein von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt, sondern auch noch völlig andere Faktoren mitwirken. So konnten SCHWAB und Mitarbeiter (1) zeigen, daß die katalytische Wirksamkeit der folgenden Oxyde für den N_2O -Zerfall in der Reihenfolge



abnimmt. Das als Katalysator verwandte Fe_2O_3 oder Cr_2O_3 konnte, trotz des größeren Gehalts an aktiven Zentren, in keinem Fall die guten katalytischen Eigenschaften des CuO erreichen. Daraus konnte nun geschlossen werden, daß neben dem geometrischen Faktor, noch die "chemische Affinität" zum Katalysator von Bedeutung ist.

Zunächst mußten aber erst einmal die quantenmechanischen Grundlagen der chemischen Bindung geschaffen werden, ehe man daran gehen konnte auf Grund dieser modernen Bindungslehre Zusammenhänge bei der Katalyse zu erforschen.

Schließlich gelang es SCHWAB (2) im Jahre 1943 eindeutig den Zusammenhang zwischen der katalytischen Wirkungsweise und dem elektronischen Aufbau der Phasen nachzuweisen. Bei den Untersuchungen über den dehydrierenden Zerfall der Ameisensäure an Legierungen, als Katalysatoren konnte er feststellen, daß bei der Bildung des aktiven Zwischenkörpers, Elektronen des Substrats in das Leitfähigkeitsband des Katalysators übertreten. Dies bedeutete die endgültige Abkehr von den bisherigen Deutungsversuchen des katalytischen Vorgangs, die auf der Annahme von spezifischen Oberflächenkräften beruhten.

Die weiteren Untersuchungen waren nun darauf gerichtet durch einfache Reaktionen die katalytischen Eigenschaften der verschiedensten Stoffe zu studieren, und sie mit ihren chemischen und physikalischen Aufbau zu vergleichen.

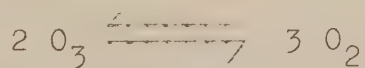
So untersuchten WAGNER und HAUFFE (3), sowie SCHWAB und BLOCK (4) den N_2O -Zerfall und fanden nicht nur die früheren Versuche von SCHWAB (1) bestätigt, sondern konnten sogar einen Mechanismus für diese Zerfallsreaktion angeben und die verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Katalysatoren deuten.

Eine weitere Reaktion, die oft untersucht wurde und für die Aufklärung mancher schwebender Fragen der Katalyse Verwendung fand, ist die katalytische Oxydation von CO zu CO_2 . GARNER und Mitarbeiter (5) konnten den Reaktionsablauf für die Vereinigung von CO und Sauerstoff an Cu_2O -Oberflächen angeben. SCHWAB und BLOCK (4) untersuchten diese Oxydation an durch Fremzusätze fehlgeordneten Nickel- und Zinkoxyden und fanden dabei, daß am NiO die CO-Oxydation nach der 1. Ordnung bezüglich CO und

unabhängig vom O_2 - und CO_2 -Partialdruck abläuft.

Es ist nicht im entferntesten möglich, alle Versuche der neueren Zeit anzuführen, die der Erforschung von Zusammenhängen der katalytischen Wirkung und des elektronischen Aufbaus, einem der brennensten Probleme der Katalyse, dienten. Es ist aus den Beispielen jedoch das Bestreben zu erkennen, durch Untersuchung möglichst einfacher Reaktionen dieses auch heute nicht ganz geklärte Problem zu erforschen.

Zu diesen einfachen Reaktionen zählen an erster Stelle Zerfallsreaktionen. Neben dem bereits aufgeführten Stickoxydulzerfall kommt vor allem noch der Ozonzerfall in Betracht. Ein besonderer Vorteil dieser Reaktion ist, daß der Zerfall vollkommen irreversibel verläuft. Außerdem entsteht nur ein Reaktionsprodukt, was die Untersuchungen oft sehr erleichtert. Den Vorteilen, die das Arbeiten mit Ozon nahelegen, stehen allerdings einige experimentelle Schwierigkeiten gegenüber. So ist die Einstellung des Gleichgewichts



keineswegs so gehemmt wie etwa das Knallgasgleichgewicht. Schon die geringsten Verunreinigungen in der Apparatur können die Reaktionsgeschwindigkeit verändern, d.h. es findet dadurch teilweise ein Zerfall des Ozons statt. Ein weiterer Nachteil ist, daß das Ozon als aktive Form des Sauerstoffs sehr aggressiv ist, was oft viele Probleme aufwirft. So besteht vor allem die Gefahr, daß die als Katalysatoren benutzten Substanzen vom Ozon angegriffen werden (6).

II. Problemstellung.

Es soll versucht werden, durch Studium des Ozonzerfalls an Nickeloxyden als typischen Vertreter der Halbleiterklasse und ferner an Luminophoren die Parallelität von

chemischen Eigenschaften und katalytischer Wirksamkeit zu untersuchen.

Während beim N_2O -Zerfall wie auch bei der CO -Oxydation in vielen Arbeiten bewiesen werden konnte, daß Unterschiede in der katalytischen Wirksamkeit auftreten, je nachdem, ob n- oder p-leitende Katalysatoren zur Anwendung gelangten, konnte HARTMANN (7) bei seinen umfassenden Untersuchungen über den "katalytischen Ozonzerfall im Lichte der Elektronentheorie", keine Beeinflussung der O_3 -spaltenden Wirkung durch die betreffenden halbleitenden Eigenschaften feststellen. Jedoch stützt sich dieses Erkenntnis nur auf je eine Meßreihe am p-leitenden Nickeloxyd und n-leitenden Zinkoxyd. So untersuchte er den Zerfall an Zinkoxyd, das 3% Ga_2O_3 enthielt, also an einer Substanz, bei der durch Einbau von 3-wertigen Ga-Ionen die Zahl der Überschusselektronen erhöht wurde. Da das Verhalten dieser Substanz im Verhältnis zu den anderen Katalysatoren nicht herausfiel, nahm er an, daß kein einfacher Zusammenhang zwischen Halbleitereigenschaften und Ozonkatalyse vorliegt.

Am Nickel-II-Oxyd, einem ausgeprägten p-Leiter, prüfte er das Ergebnis nochmal nach. Zur Erhöhung der p-Leitung enthielt die Substanz 5 Mol % LiO . Auch an diesem Produkt war keine Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften feststellbar.

Dagegen stellte HARTMANN bei seinen weiteren Untersuchungen noch fest, daß ein schwarzes Nickeloxyd, das als Nickel-III-Oxyd (Riedel-de Haen) im Handel erhältlich ist, am besten den Ozonzerfall zu katalysieren vermag. Es ist nun jedoch bereits durch Untersuchungen von LE BLANC und Mitarbeiter (8 und 9) bekannt, daß es sich bei diesem schwarzen Nickelsalz nicht um eine Verbindung des 3-wertigen Nickels handelt.

Zur Aufklärung dieses Problems sollen in dieser Arbeit zunächst verschiedene Nickeloxyd-Verbindungen auf ihre Zusammensetzung

untersucht werden, und durch Studium des Ozonzerfalls nochmals die Frage aufgerollt werden, ob zwischen dem Aufbau des Katalysators, seinen Halbleitereigenschaften und seiner katalytischen Wirksamkeit Zusammenhänge feststellbar sind, wie dies zum Beispiel beim N_2O -Zerfall bemerkbar ist.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dem Ozonzerfall an Leuchtstoffen. Darüber wurden bisher keine Messungen gemacht, was wohl daher rührt, daß die meisten Luminophore, wenn überhaupt, nur sehr schlecht die Zerfallsreaktion katalysieren. Es liegen mehrere Arbeiten neueren Datums vor, die sich mit anderen Reaktionen, sowohl Zerfalls- wie auch Oxydationsreaktionen, an verschiedenen Luminophoren beschäftigen. Besonders von SCHWAB und Mitarbeitern (10) wurden teilweise sehr interessante Ergebnisse erzielt. Auch diese Untersuchungen galten der Aufklärung von Zusammenhängen zwischen elektronischem Aufbau und katalytischer Wirksamkeit für die Desozonisationsreaktion.

Die einzige Mitteilung über den Ozonzerfall an einem Leuchtstoff stammt aus dem Jahre 1903. In dieser berichten F. RICHARZ und R. SCHENCK (11), daß eine Sidotblende, die mit Ozon in Berührung kommt, zu leuchten beginnt. Sie verglichen dieses Verhalten des Ozons mit den Erscheinungen des radioaktiven Zerfalls. In einem Versuch zeigten die Autoren, daß ein Teil des durch Radium hervorgerufenen Leuchtens der Sidotblende von durch den radioaktiven Zerfall aus Luftsauerstoff gebildetem und an der Blende wieder zerfallendem Ozon herrührt. Da diese interessante Erscheinung nicht mehr weiter verfolgt wurde und dieses Problem direkt mit den Untersuchungen dieser Arbeit zusammenhängt, soll im Rahmen dieser Messungen auch geprüft werden, ob, und wenn ja, an welchen Luminophoren und unter welchen Bedingungen diese Chemilumineszenz sich bemerkbar macht.

III. Bemerkung zum katalytischen Ozonzerfall.

Bereits sehr früh wurde erkannt, daß verschiedene Stoffe das Ozon zu zersetzen vermögen. So stellte schon JAHN (12) fest, daß Natronkalk desozonisierend wirkt, und benützte diese Substanz zur Messung der Wärmetönung des Ozonzerfalls.

Zunächst schenkte man dieser katalytischen Zersetzungsreaktion nur geringe Beachtung, ja man fand sie sogar äußerst störend, da sie die Untersuchungen des homogenen Ozonzerfalls stark beeinträchtigt.

Als erste befaßten sich sowohl WARBURG (13) als auch PERMAN und GREAVES (14) mit der Desozonisierung durch heterogene Katalyse. Sie zeigten bei ihren Untersuchungen, daß bei Anwesenheit von Katalysatoren, wie porösen Körpern und verschiedenen Oxyden, die Reaktion in ihrer Ordnung herabgedrückt wird. PERMAN und GREAVES erkannten auch die nur geringe Wirkung von Metallen auf den Ozonzerfall, die sich zudem erst bemerkbar macht, wenn das Metall zuvor im Ozonstrom einige Zeit erhitzt worden ist. Sie konnten jedoch dafür noch keine Deutung geben.

RIESENFELD und BONHOLTZER (15), RIESENFELD und SCHUMACHER (16) sowie GLISSMANN und SCHUMACHER (17) fanden mit der statischen Methode neben dem homogenen, nach 2.Ordnung verlaufenden Zerfall noch eine Wandreaktion nach 1.Ordnung, die eine schwächere Temperaturabhängigkeit besitzt als die homogene Reaktion.

MAGNUS und GRÄHLING (18) untersuchten den durch Kieselsäuregel katalysierten Ozonzerfall und fanden ebenfalls eine Reaktion nach 1.Ordnung.

Die neueste Arbeit über die Reaktionsordnung der katalytischen Desozonisation stammt von HARTECK und DONDES (19). Diese von ihnen an Pyrexglaswolle als Katalysator bei 100°C durchgeführten Untersuchungen ergaben wiederum, daß die Reaktion nach 1.Ordnung abläuft.

Es kann also aus den übereinstimmenden Ergebnissen der verschiedenen Forscher geschlossen werden, daß der heterogene Ozonzerfall nach 1.Ordnung verläuft. Die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich somit aus:

$$(1) \quad \frac{d(O_3)}{dt} = k(O_3) \quad k = \text{Geschwindigkeitsfaktor in sec}^{-1}$$

durch Integrierung des Ausdrucks ergibt sich k zu:

$$(1a) \quad k = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{(O_3) \text{ Anfang}}{(O_3) \text{ Ende}}$$

wobei τ = Verweilzeit des Gasgemisches am Katalysator
(in sec.)

B. Experimenteller Teil.

I. Ozonerzeugung.

Nach den bisherigen Untersuchungen ist beim katalytischen Ozonzerfall mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten zu rechnen. Es wurde daher für diese Messung eine nach der dynamischen Methode arbeitende Apparatur gebaut.

Die Erzeugung des Ozons erfolgte mittels der stillen elektrischen Entladung. Genauere Untersuchungen der damit zusammenhängenden Fragen sind bereits in mehreren Arbeiten angegeben (6 und 20). Die Apparatur zur Ozonerzeugung soll hier nur kurz an Hand der Figur 1 beschrieben werden.

Der zur Ozonisation gelangende Sauerstoff wurde durch Elektrolyse (E) einer 16 Gew. %igen Kaliumhydroxydlösung bei 24 V 8 A erzeugt. Zur Beseitigung von mitgeführter Kalilauge passierte das Gas zunächst eine Gaswaschflasche, die mit konz. H_2SO_4 gefüllt war. Über ein mit Glaswolle gefülltes Rohr (Gl) gelangt der Sauerstoff zur katalytischen Verbrennung von beigemengtem Wasserstoff in ein mit Kupferoxydstäbchen (Merck, p.a.) gefülltes Verbrennungsrohr, das mittels eines elektrischen Widerstandofens auf 300°C erhitzt wird. Nach dem Passieren des Manostaten (M) strömt der Sauerstoff zur vollständigen Trocknung durch ein mit Calciumchlorid (T_1) und ein mit Phosphorpentoxyd (T_2) gefülltes Trockenrohr. Nach dem RIESENFELD'schen Strömungsmesser (S), geeicht in $\text{ml O}_2/\text{sek}$, durchstreicht das gereinigte und getrocknete Gas im Rohr (N) zunächst, zum Schutz vor etwa zurückdiffundierendem Ozon, eine Schicht Natronkalk, und anschließend zur Beseitigung von Staubspeuren eine Watterschicht. Nun gelangt der Sauerstoff in zwei hintereinandergeschaltete Entladungsröhren aus Thüringer Glas (O), deren jeweilige wirksame Länge 350 mm beträgt. Diese be-

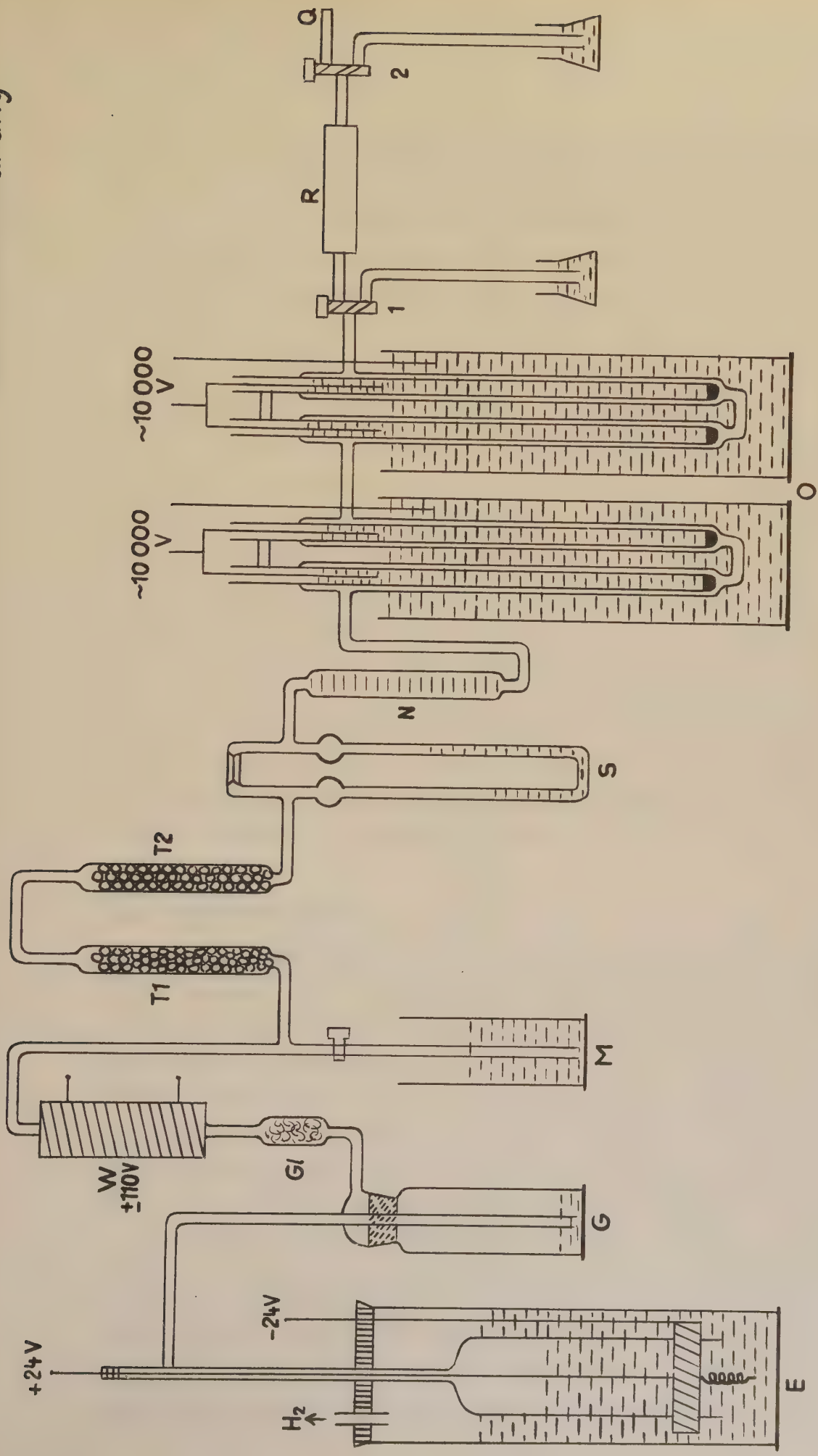


Fig.1

fanden sich zur Wahrung einer konstanten Temperatur in zwei mit verdünnter Kochsalzlösung gefüllte Standzylindern, die mit Leitungswasser laufend gekühlt wurden.

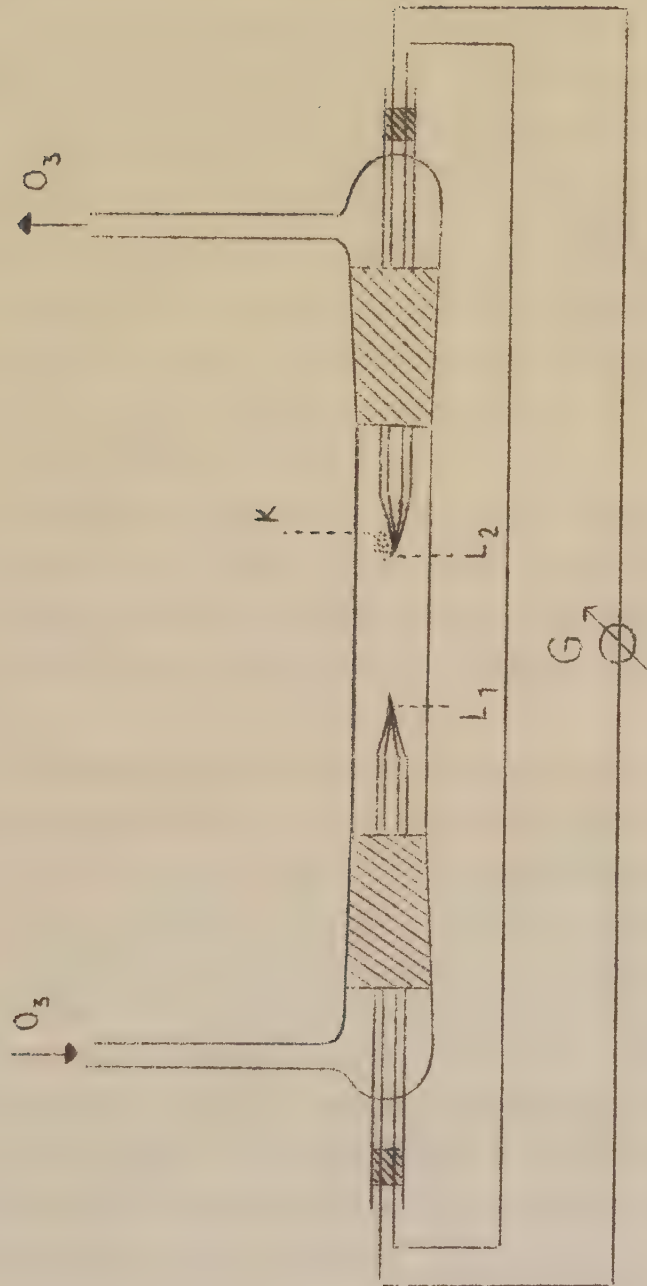
Auf diese Weise konnte ein 8 - 10 Gew. % enthaltendes Gasgemisch erzeugt werden. Dies entspricht einer Ozonkonzentration von $20 - 30 \cdot 10^{-4}$ Mol O_3 /l Gas.

Dieses ozonhaltige Gasgemisch gelangt nun über den Zweiwegehahn 1 in die jeweilige Meßapparatur (R). Da für die einzelnen Versuche aus experimentellen Gründen verschiedene Apparaturen Verwendung fanden, werden diese jeweils vor den betreffenden Versuchen einzeln beschrieben. Durch Umstellen des Hahnes 1 konnte das für die Analyse benötigte Gas entnommen werden. Auf das jeweilige Reaktionsgefäß folgte abermals ein Zweiwegehahn 2. Entweder gelangt durch diesen das nach der Reaktion noch mehr oder weniger ozonhaltige Gasgemisch über ein zur Zerstörung des restlichen Ozons mit schwarzem Nickeloxyd gefülltes offenes Glasrohr (Q) ins Freie, oder es konnte durch Umstellen des Hahnes eine Probe für die Analyse entnommen werden.

II. Ozonbestimmung.

In einer früheren Arbeit (7) wurden die einzelnen Meßmethoden, ihre Anwendbarkeit und Genauigkeit näher betrachtet. Bei diesen Untersuchungen kamen nun zwei verschiedene Methoden zur Anwendung. Das erste Meßverfahren wurde vorallem zur Bestimmung der jeweiligen Ausgangskonzentration verwendet, die, wie verschiedentlich festgestellt, selbst bei Konstanz der äußeren Bedingungen etwas schwanken kann. Diese Analysenmethode beruht auf laufender Messung der durch Zerfall eines geringen Teils des Ozons an Ag-II-Oxyd freiwerdenden Wärme. Die Meßanordnung, die Herstellung des Katalysators und die Eichung werden in der bereits erwähnten Arbeit (7) angegeben. Somit soll hier nur noch kurz an Hand der Figur 2 die Apparatur beschrieben werden. In

MESSANORDNUNG
Fig. 2



einem beiderseitig mit Schliffen (NS 14,5) versehenem Glasrohr befinden sich die beiden, in zwei dünne Glasrohre eingeschmolzenen Lötstellen L_1 und L_2 . Der Glasmantel der Lötstelle, die der Aufnahme des Katalysators dient erhält eine Vertiefung. Die Schliffaufsätze, in welche die Glasmäntel eingeschmolzen sind, besitzen noch einen Ansatz für die Zu- bzw. Ableitung des zu untersuchenden Gasgemisches. Das für die Messungen verwendete Thermoelement bestand aus 0,03 mm starkem Kupfer- und Konstantandraht. Als Meßinstrument fand ein Spiegelgalvanometer der Firma Ruhstrat ($Cu = 5,9 \cdot 10^{-6}$) Verwendung. Der Skalenabstand betrug 2m.

Als Katalysator diente ein durch Oxydation von Silber-I-Oxyd mit Ozon erhaltenes Silber-II-Oxyd (20). Die Eichung erfolgte mittels der jodometrischen Bestimmungsmethode, die noch im folgenden näher beschrieben wird.

Die Bestimmung der Ozonkonzentration hinter dem Reaktionsgefäß erfolgte in allen Fällen auf jodometrischem Wege. Teilweise wurde auch die Ausgangskonzentration auf diese Weise bestimmt, da bei der oben beschriebenen Methode ein Teil des Ozons für die Bestimmung am Katalysator zum Zerfall gebracht wird. Bei vielen Untersuchungen wurden nun jedoch, wegen der hohen Aktivität der zu untersuchenden Stoffe, große Ausgangskonzentrationen benötigt. In diesen Fällen erfolgte die Ozonbestimmung auch vor dem Reaktionsgefäß mittels jodometrischer Titration.

Zur Messung wurde jeweils ein bestimmtes Gasvolumen in einem Kolben mit neutraler Kaliumjodid-Stärkelösung, die nach dem Vorschlag von RIESENFELD und SCHWAB (41) einen Bodensatz von fester Borsäure als Puffersubstanz enthält, eingeleitet. Nachdem die Proben zur Absorption der J_2O_5 -Nebel einige Minuten verschlossen stehen geblieben waren, wurde mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und anschließend das Jod mit n/100 Thiosulfatlösung titriert.

Die Fehlergrenze der Einzelbestimmung ist zu $\pm 2\%$ des Ozongehalts gegeben.

III. Auswertverfahren.

Die Ozonkonzentration, ausgedrückt in mMol/l Gasgemisch ergibt sich aus dem Verbrauch an n/100 Natriumthiosulfatlösung m (ml), der Strömungsgeschwindigkeit s (ml/sec), geeicht auf Sauerstoff, und der Einleitzeit t (sec) zu:

$$(2) \quad (O_3) = \frac{\frac{1}{200} \cdot m}{s \cdot t} \quad (\text{mol/l})$$

Gemäß der Gleichung



verschwindet bei der Ozonisation ein Teil des Sauerstoffs; damit ändert sich auch die Strömungsgeschwindigkeit. Es muß daher die für O_2 gemessene Strömungsgeschwindigkeit auf die wahre, für das Sauerstoff-Ozongemisch gültige Strömungsgeschwindigkeit S umgerechnet werden. Da nun 1 ml n/100 Thiosulfatlösung 0,112 ml O_3 bzw. 0,168 ml Sauerstoff entspricht, ergibt sich die wahre Strömungsgeschwindigkeit aus:

$$(4) \quad S = s - 0,168 \frac{m}{t} + 0,112 \frac{m}{t} = s - 0,056 \frac{m}{t}$$

für die gesuchte Ozonkonzentration folgt daraus:

$$(5) \quad (O_3) = \frac{\frac{m}{200}}{(s - 0,056 \frac{m}{t}) t} \quad (\text{mol/l})$$

Der jeweilige Prozentanteil des Ozonzerfalls ergibt sich aus der Ozonkonzentration vor und nach dem Reaktionsgefäß wie folgt:

$$(6) \quad \text{Ozonzerfall (\%)} = 100 - \frac{(O_3) \text{ hinter dem Katalysator}}{(O_3) \text{ vor dem Katalysator}}$$

Die Fehlergrenze dafür liegt bei $\pm 3,5\%$ relativ.

IV. Ozonzerfall an Nickeloxyd.

1. Zur Natur der Nickeloxyde.

Die Untersuchungen wurden an verschiedenen Oxyden durchgeführt, die teils im Handel erhältlich waren, teils selbst hergestellt wurden. Wie schon lange bekannt ist, werden nämlich, je nach Herstellungsweise, verschiedene Nickeloxye erhalten, die sich allein schon durch ihre Farbe unterscheiden. Erhitzt man zum Beispiel ein Nickelsalz mit flüchtigem Rest, in unserem Fall ein Nickeloxalat, mehrere Stunden in Luftatmosphäre auf 300°C , so erhält man ein schwarzes Produkt. Kommt eine höhere Temperatur zur Anwendung, hellt sich die Farbe auf, bei 400°C ist das Reaktionsprodukt bereits dunkelbraun. Bei einer Temperatur von 800°C wird schließlich ein gelbes bis ockerfarbiges Produkt erhalten. Erhitzt man eine Probe des Nickelsalzes in Argonatmosphäre auf $1000 - 1100^{\circ}\text{C}$, so bekommt man ein grünes, reines Nickel-II-Oxyd.

Ein schwarzes, sauerstoffreicheres Oxyd kann auch durch Versetzen einer alkalischen Suspension von Nickelhydroxyd mit verschiedenen Oxydationsmitteln, wie Brom, Kaliumpersulfat u.a. erhalten werden.

Man nahm früher an, daß es sich bei dem schwarzen Produkt um ein Nickel-III-Oxyd handelt, da die Substanz mehr Sauerstoff enthielt als dem Verhältnis $\text{Ni}:\text{O} = 1:1$ entspricht. So konnten sogar Proben hergestellt werden, die auf 1 Mol Nickel 1,75 Mole O_2 enthielten, wovon 0,75 Mol Jodwasserstoff zu Jod oxydierten. LE BLANC und Mitarbeiter konnten eindeutig nachweisen, daß es sich bei dieser Substanz um kein Nickel-III-Oxyd handeln kann. So konnte in keinem Fall ein Sauerstoffgehalt festgestellt werden, der der Formel Ni_2O_3 entspricht. Ferner ergaben die DEBEYE-SCHERRER-Aufnahmen stets ein dem reinen Nickel-II-Oxyd entsprechendes kubisches, flächenzentriertes Gitter (23 und 24). Den endgültigen Beweis, daß es sich nicht um ein höheres Nickeloxyd handelt, ergaben die isothermen Abbauversuche der wasserhaltigen

"höheren" Nickeloxyde von LE BLANC und MÜLLER (9). Es konnte bei diesen Versuchen weder ein konstanter Sauerstoffzersetzungsdruck, noch ein konstanter Wasserdampfdruck nachgewiesen werden, ein Befund, der gegen die Existenz chemisch definierter, höherer Oxyde und Hydrate des Nickels spricht.

LE BLANC und SACHSE (8) versuchten auch die Erscheinung zu erklären, daß das schwarze Nickeloxyd, trotz des teilweise beträchtlichen Gehalts an Überschußsauerstoff, das Gitter des Nickel-II-Oxyds besitzt. Sie stellten zwei Möglichkeiten zur Diskussion, die mit den heutigen Erkenntnissen der Festkörperphysik nicht mehr voll in Einklang zu bringen sind.

1. Der aktive Sauerstoff vagabundiert im Gitter des NiO.
2. Es handelt sich bei dem schwarzen Produkt um homogene Mischkristalle, bestehend aus NiO und einem höheren Oxyd, mit dem feinbaulichen Gefüge des NiO.

Im folgenden sollen nun die Substanzen einzeln beschrieben und die zur Bestimmung ihres Aufbaus ausgeführten chemischen und physikalischen Untersuchungen angegeben werden.

a) Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung.

Nickelbestimmung: Für die Nickelbestimmungen wurden jeweils 100 - 200 mg Substanz in verdünnter H_2SO_4 unter Erwärmen gelöst. Dies dauerte bei hochgeglühten Substanzen oft sehr lange. Die Bestimmung selbst erfolgte auf elektrolytischem Wege, dessen Fehlergrenze bei 1 - 2% liegt.

Aktiver Sauerstoff: Von größter Wichtigkeit war es, den jeweiligen Gehalt an aktiven Sauerstoff, also den Sauerstoffanteil, der über das Verhältnis $Ni:O = 1:1$ hinausgeht, möglichst exakt bestimmen zu können. Zur Vermeidung von Fehlern gelangten zwei verschiedene Meßanordnungen zur Anwendung. Als erstes wurde das Verfahren zur Bestimmung des Oxydationswertes nach BUNSEN angewendet. Die zu untersuchende Substanz (100 - 200 mg) wurde in einem

100 ccm Schliffkolben mit 25 ccm konz. HCl zum Sieden gebracht. Durch ein mit einem Schliff versehenes Entbindungsrohr gelangt das bei der Reaktion sich entwickelnde Chlor in einen 200 ccm 1,5 %ige Kaliumjodidlösung enthaltenden Erlenmeyerkolben. Das sich dabei bildende Jod wird mit n/100 Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Zur Kontrolle der auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse diente die zweite Methode. In einen Schliffkolben, der 100 ccm 3 %ige Kaliumjodidlösung und 50 ccm 2n H_2SO_4 enthält, wird die abgewogene Substanz gegeben. Nach Verdrängen der Luft durch sauerstofffreien Stickstoff bleibt der Kolben festverschlossen stehen, bis sich die ganze Substanz gelöst hat. Das sich dabei bildende Jod wird anschließend wiederum mit einer n/100 Thiosulfatlösung bestimmt. Für beide Methoden ergibt sich eine Fehlergrenze von $\pm 3\%$.

Wassergehalt: Weiterhin war es erforderlich, den Wassergehalt der Oxyde zu bestimmen. Dazu wurden zunächst die bei $120^\circ C$ flüchtigen Anteile bestimmt. Um auch etwaiges "Konstitutionswasser" zu erfassen, das bei $120^\circ C$ noch nicht flüchtig ist, wurden anschließend die Substanzen bis zur Konstanz bei $450^\circ C$ geglüht. Der sich hieraus ergebende Gewichtsverlust setzt sich zusammen aus dem chemisch gebundenen Wasser und dem bei dieser Temperatur beträchtlichen Verlust an aktivem Sauerstoff. Ein Vergleich des Oxydationswerts vor und nach dem Glühen ergab die Änderung des Sauerstoffanteils. Wird dieser vom Glühverlust abgezogen, hat man schließlich den gesuchten Wassergehalt auf $\pm 3 - 4\%$ genau.

b) Die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften.

Röntgenaufnahmen: Von den einzelnen Substanzen wurde jeweils eine DEBEYE-SCHERRER-Aufnahme angefertigt. Für die Aufnahmen wurde der Siemens-Kleinröntgenapparat Kristalloflex II mit Eisen- K_α -Strahlung ($\lambda = 1,932 \text{ \AA}$) verwendet. Die störende K_β -Strahlung beseitigte ein Manganfilter. Die Belichtungszeit betrug in allen Fällen 3 Stunden

Dichtebestimmung: Die pyknometrische Dichte der einzelnen Präparate wurde mit Hilfe von m-Xylol (Merck, reinst) gemessen. Nachdem durch Eichung mit Quecksilber das Volumen des Pyknometers bekannt war, wurden 50 - 100 mg Substanz eingewogen, Xylol zugefügt und das verschlossene Pyknometer kräftig geschüttelt, um zumindest teilweise die an der Substanz adsorbierten Gase zu entfernen. Wenn schließlich keine Gasbläschen mehr aufstiegen, wurde das Gefäß auf 20°C gebracht, bis zur Marke mit m-Xylol gefüllt und gewogen. Die Dichte D_{Pyk} (g/ccm) der Substanz ergab sich aus der Substanzmenge G (g) und dem von ihr eingenommenen Volumen V (ccm) zu:

$$(7) \quad D_{\text{Pyk}} = \frac{G_{\text{Subst.}}}{V_{\text{Subst.}}} \quad (\text{g/ccm})$$

Das Volumen der Substanz (V_{Subst}) wiederum läßt sich berechnen aus dem Volumen des Gefäßes (V_{Pyk}) und dem, zur Auffüllung des Gefäßes bis zur Marke benötigten m-Xylol ($V_{\text{m-Xylol}}$).

$$(8) \quad V_{\text{Subst}} = V_{\text{Pyk}} - V_{\text{m-Xylol}} \quad (\text{ccm})$$

$V_{\text{m-Xylol}}$ folgt aus dem Gesamtgewicht des bis zur Marke gefüllten Pyknometers ($G_{\text{Pyk}} + \text{Subst} + \text{Xyl}$), dem Gewicht des Pyknometers und der Substanz ($G_{\text{Pyk}} + \text{Subst}$) und der Dichte des Xylols ($D_{\text{m-Xylol}}$) aus folgender Formel:

$$(9) \quad V_{\text{m-Xylol}} = \frac{G_{\text{Pyk}} + \text{Subst} + \text{Xyl} - G_{\text{Pyk}} + \text{Subst}}{D_{\text{m-Xylol}}}$$

Die Fehlergrenze liegt bei oben geschilderten Verfahren, wie ein Vergleich mit verschiedenen Literaturangaben zeigt, verhältnismäßig hoch, etwa bei 3 - 4%, da eine völlige Entgasung der Proben auf diese Weise nicht möglich ist. Da jedoch der Dichteunterschied zwischen den schwarzen und grünen Proben sehr hoch ist und für die Deutung der Versuche nur die Kenntnis dieser Differenz von Bedeutung war, konnte von einer Entgasung im Vakuum abgesehen werden.

Oberflächenbestimmung: Für die Auswertung der Ergebnisse erwies es sich als sehr günstig, die Gesamtoberfläche der Substanz zu kennen. Aus diesem Grunde wurde von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, mittels einer im hiesigen Institut vorhandenen BET-Apparatur von zwei typischen Proben die Oberfläche zu bestimmen. Hierzu wurde, nachdem die Substanz im Hochvakuum völlig entgast worden war, die Adsorptionsisotherme aufgenommen (21 und 22).

Nach S. BRUNAUER (23) gibt die spezifische Oberfläche aus N_2 -Adsorption die absolute Oberfläche mit einem Fehler von maximal 20% wieder.

Für die Ausführung der Messungen bin ich Herrn Köhler zu großen Dank verpflichtet.

Leitfähigkeitsmessung: Von größter Bedeutung für die Definition von Halbleitern sind Untersuchungen über ihre Leitfähigkeit. Diese Messungen liefern unter anderem Hinweise auf die Fehlordnung der Substanzen. Gerade für die Stoffklasse der Halbleiter, also fester Stoffe mit Leitfähigkeitswerten von 10^{-9} bis $10^0 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und einem positiven Temperaturkoeffizienten sind Leitfähigkeitsmessungen von großer Wichtigkeit.

Die Abweichung vom Zustand eines idealen Kristalls kann bei stöchiometrisch zusammengesetzten Substanzen durch Erhöhung der Temperatur, also durch Steigerung der Schwingungsenergie bedingt sein. Ferner kann eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung eine Asymmetrie hervorrufen. Auf Grund von vielen Untersuchungen, vor allen von SCHOTTKY (24), sowie FRENKEL (25) kann folgende Klassifizierung getroffen werden, die sämtliche Fehlordnungserscheinungen wiedergibt.

1. Eigenhalbleiter: Diese besitzen eine stöchiometrische Zusammensetzung.
2. Elektronenüberschußleitern sind nicht stöchiometrische Verbindungen. Sie besitzen einen Metallüber- bzw. Metalloidunterschluß im Gegensatz zu den

3. Elektronendefektleitern, die durch einen Metalloidüberschuß bzw. Metallunterschluß ausgezeichnet sind.
4. Amphotere Halbleiter sind Stoffe, die sowohl als Defekt- wie auch als Überschuß- und im Zwischenstadium sogar als Eigenhalbleiter auftreten können.

Neben der Halleffektmessung und der Bestimmung der Thermospannung kann gerade durch Messung der Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit festgestellt werden, welcher Fehlordnungstyp vorliegt. Außerdem ist es möglich bei Substanzen, die sich nur durch einen mehr oder weniger großen Metalloidunter- bzw.-Überschuß unterscheiden, durch Vergleich der Absolutfähigkeit auf die relative Größe der Fehlordnung zu schließen.

Da im Institut eine Apparatur für die Messung der Leitfähigkeit mit Hilfe von Direktbestimmung des Wechselstromwiderstands zur Verfügung stand, wurde diese für die Untersuchungen verwendet. Während beim Spannungsabgriffverfahren durch eventuelle Übergangswiderstände keine Fehler hervorgerufen werden, besteht bei dem hier verwendeten Verfahren die Gefahr, daß durch diese Übergangswiderstände an den Phasengrenzflächen größere Fehler entstehen können.

Abweichungen von den Absolutwerten der Leitfähigkeiten werden ferner dadurch hervorgerufen, daß es sich bei den Proben nicht um Einkristalle, sondern um polykristalline Preßkörper handelt. Wegen der geringeren Dichte dieser Preßkörper ist der eigentliche Leitungsquerschnitt in diesem Fall geringer als der aus der Widerstandskapazität berechnete. Wird dieses berücksichtigt, so sind die dann erhaltenen Leitfähigkeitswerte trotzdem nicht eindeutig, da über die Stromverteilung im Inneren und an den Phasengrenzflächen der einzelnen Kristallite keine nähere Aussage möglich ist. Neben der Dichte und Korngröße hängt die absolute Leitfähigkeit schließlich noch von der Vorbehandlung der Proben, wie dem Preßdruck ab. Da die untersuchten Substanzen wegen des damit verbundenen Ver-

lustes an aktiven Sauerstoff nicht gesintert werden konnten, ist zu erwarten, daß die geschilderten Fehlerquellen sich bei diesen Messungen besonders stark in den Werten der Absolutfähigkeit bemerkbar machen. Wie jedoch mehrere Vergleichsmessungen mit teilweise auch gesinterten Proben zeigten, sind die Abweichungen bei der Sauerstoffdruckabhängigkeit nur gering.

Für die Überlassung der Apparatur und der Unterstützung bei den Messungen bin ich Herrn Dr. Block zu größtem Dank verpflichtet.

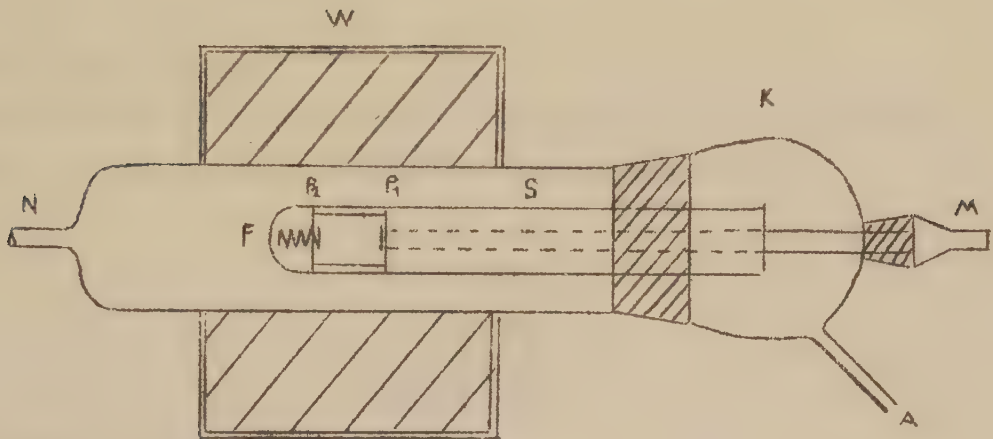
Der Aufbau der Apparatur ist aus Figur 3 zu entnehmen. In einem elektrischen Widerstandsofen W liegt waagrecht ein Quarzrohr Q. Der Kopf K des Gerätes sitzt mit einem Schliff fest auf dem Quarzrohr. Ein Messingbolzen M ragt konzentrisch in das Quarzgefäß und dient zur Halterung eines Schamotterrohres S. In diesem Rohr ist 2 cm vom Ende entfernt die Öffnung O eingeschnitten. In diese kommt die jeweilige Probe zwischen zwei Platinscheibchen P_1 und P_2 , als Kontakte zu liegen. Das Scheibchen P_1 ist am Messingbolzen befestigt, das andere (P_2) ist mit einer Feder F verschweißt, die in den Zwischenraum am Ende des Rohres zu liegen kommt. Die Stromzufuhr erfolgt einerseits über den Messingbolzen, andererseits über eine, mit der Feder verbundenen Zuleitung, die durch den Ansatz A aus dem Rohr geführt wird. Über N ist die Meßanlage mit einer Hochvakuumapparatur verbunden, mit deren Hilfe der jeweils gewünschte Druck eingestellt werden konnte.

Als Meßinstrument für die Widerstandsmessungen diente ein Philoskop. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Pt/PtRh-Thermoelements, das, verbunden mit einem Fallbügelregler, zur Konstanthaltung der Meßtemperatur Verwendung fand.

Zur Herstellung der Proben wurden die Substanzen in einer Handpresse zu Stäbchen von 10 - 15 mm Länge und 6 mm Durchmesser mit kräftigem Druck gepreßt. Die Raum-

erfüllung dieser Proben betrug 150 - 200% des idealen Kristalls.

Figur 3



Die Durchführung der Messungen erfolgte in der Weise, daß nach Einlegen der jeweiligen Probe in die Öffnung O die Apparatur mit Sauerstoff durchgespült wurde. Anschließend wurde mit den Messungen der Temperaturabhängigkeit begonnen, angefangen bei Zimmertemperatur bis 300°C . Bei dieser Temperatur erfolgte anschließend die Messung der Sauerstoffdruckabhängigkeit. Erst dann wurden die Leitfähigkeiten bei Temperaturen über 300°C gemessen.

Die Messungen der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit war innerhalb von 2% reproduzierbar. Der geschätzte Fehler der Absolutleitfähigkeit beträgt 10 - 20%.

c) Meßergebnisse.

Im folgenden sollen nun die Meßergebnisse wiedergegeben werden, wobei zunächst jedes der Nickeloxyside einzeln behandelt wird.

Nickeloxyd reinst.

Darstellung:

Nickelnitrat wird 8 Stunden auf 1000 - 1100°C in Argon-atmosphäre erhitzt. Das Abkühlen erfolgt ebenfalls unter Argon

Chemische Analyse:

78,2% Nickel, 0,1% Wasser, kein aktiver Sauerstoff.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

99,4%	NiO
0,0%	Ni ₂ O ₃
0,1%	H ₂ O
99,5%	Ges.

Physikalische Eigenschaften:

Farbe: grün

Dichte: D = 7,78 (g/ccm)

DEBEYE-SCHERRER-Aufnahme: kubisch flächenzentriertes Gitter, Gitterkonstante a = 4,17; scharfe Linien

Leitfähigkeit: siehe Tabelle 1

Tabelle 1

Druckabhängigkeit

T = 500°C

P (mm)	log P	$\kappa \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$	log κ
509	2,70	$0,68 \cdot 10^{-2}$	-2,15
337	2,52	$0,70 \cdot 10^{-2}$	-2,15
386	2,58	$0,70 \cdot 10^{-2}$	-2,15
66	1,81	$0,67 \cdot 10^{-2}$	-2,16
68	1,83	$0,66 \cdot 10^{-2}$	-2,17
04	-0,39	$0,47 \cdot 10^{-2}$	-2,32
04	-0,39	$0,47 \cdot 10^{-2}$	-2,32
04	-0,39	$0,47 \cdot 10^{-2}$	-2,32
722	2,85	$0,68 \cdot 10^{-2}$	-2,16

aus Figur 4

Neigungswinkel $\text{tg} \alpha = 1/20$

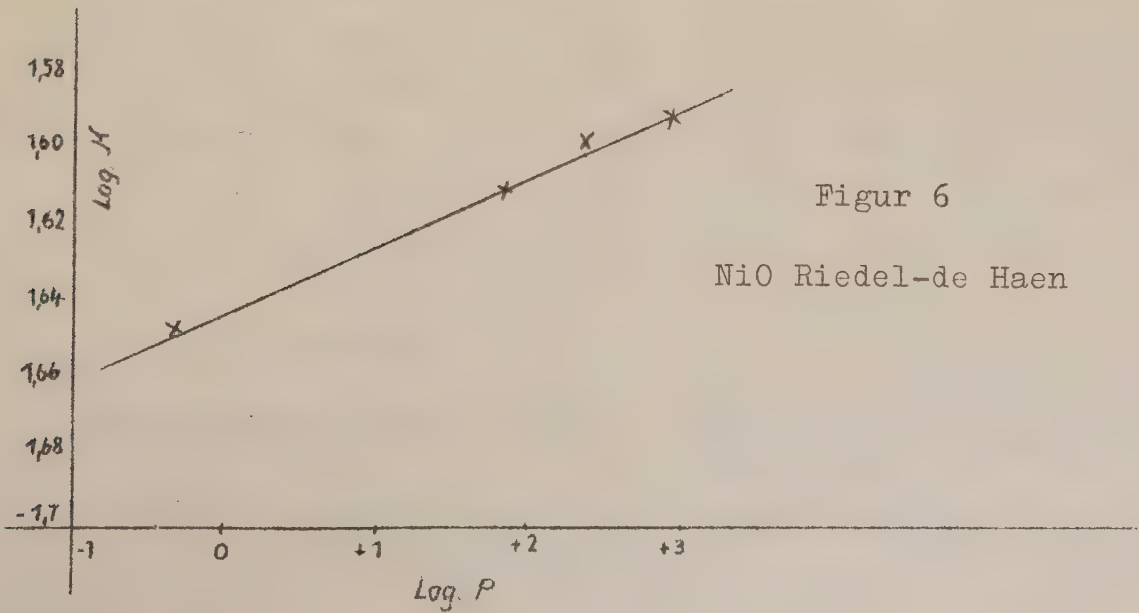
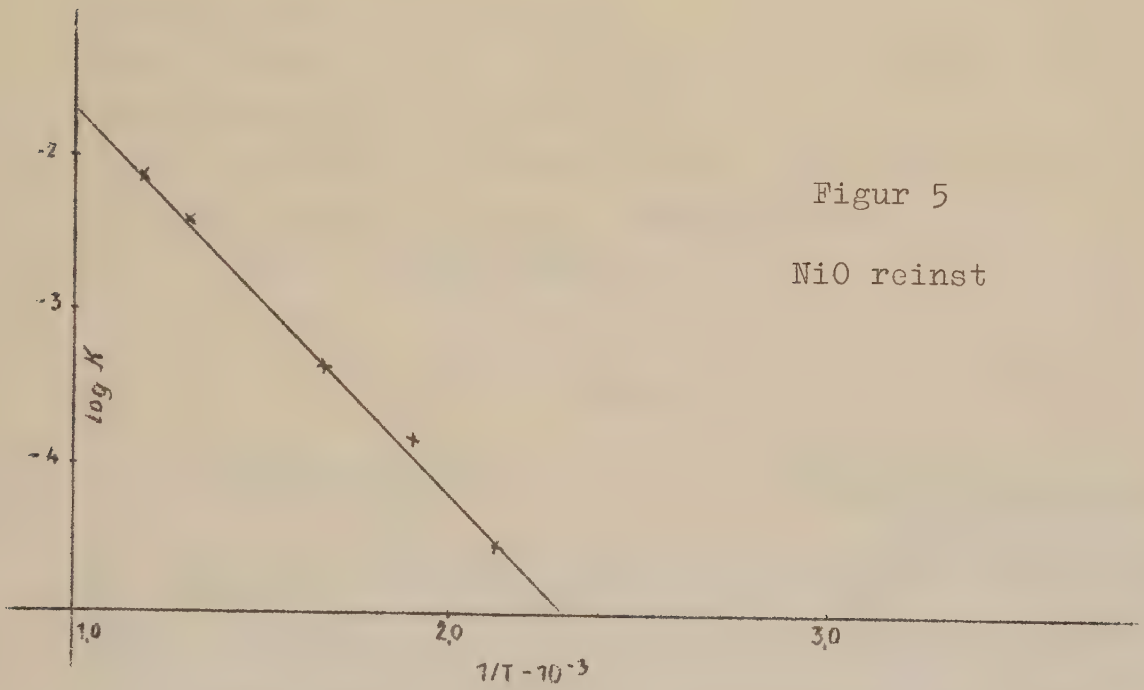
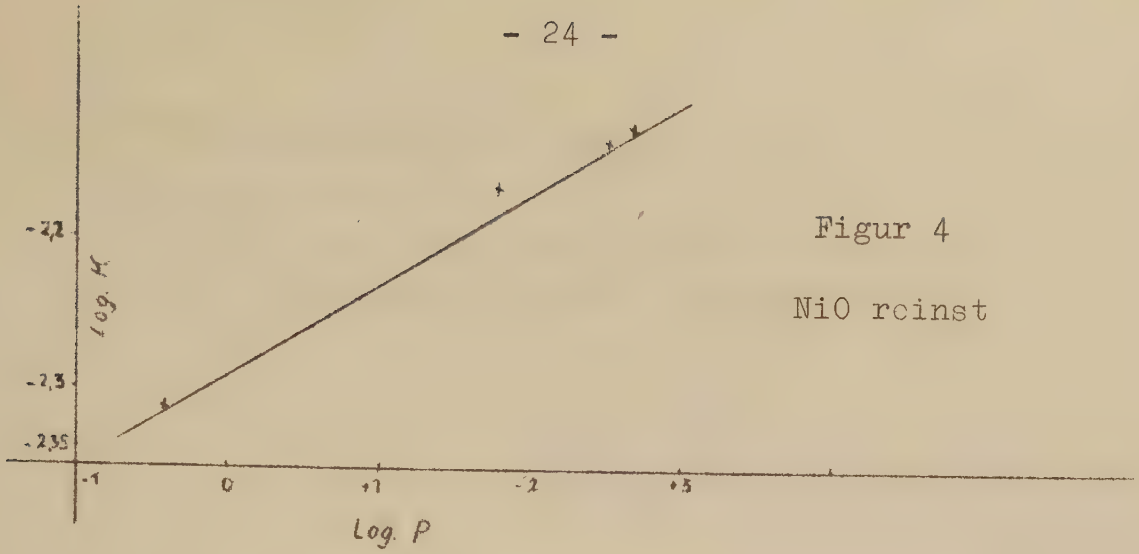
Temperaturabhängigkeit

P = 712 mm

T (°C)	1/T $\cdot 10^{-3}$	$\kappa \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$	log κ
200	2,11	$4,08 \cdot 10^{-5}$	-4,38
258	1,88	$1,15 \cdot 10^{-4}$	-3,82
302	1,73	$4,29 \cdot 10^{-4}$	-3,46
346	1,61	$0,77 \cdot 10^{-3}$	-3,11
402	1,48	$1,61 \cdot 10^{-3}$	-2,79
458	1,36	$2,90 \cdot 10^{-3}$	-2,57
500	1,29	$3,45 \cdot 10^{-3}$	-2,46
553	1,20	$3,50 \cdot 10^{-3}$	-2,21
604	1,13	$3,60 \cdot 10^{-3}$	-2,08

aus Figur 5

Neigungswinkel $\text{tg} \alpha = -2,47$



Nickeloxyd (Riedel-de Haen).

Chemische Analyse:

75,1% Nickel; 0,99% Wasser; 0,03% aktiver Sauerstoff.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

95,7%	NiO
0,2%	Ni ₂ O ₃
0,9%	H ₂ O
96,8%	Ges.

Physikalische Eigenschaften:

Farbe: braun Dichte: $D = 7,69 \text{ (g/ccm)}$

Oberfläche: $O_{\text{BET}} = 2,2 \text{ (m}^2\text{/g)}$

DEBEYE-SCHERRER-Aufnahme: kubisch flächenzentriertes Gitter,

Gitterkonstante $a = 4,16_5$; scharfe Linien

Leitfähigkeit: siehe Tabelle 2

Tabelle 2

Druckabhängigkeit

$T = 300^\circ\text{C}$

P (mm)	log P	K cm^{-1}	log K
715	2,85	$2,54 \cdot 10^{-2}$	-1,59
331	2,51	$2,52 \cdot 10^{-2}$	-1,59
186	2,26	$2,47 \cdot 10^{-2}$	-1,60
80	1,90	$2,42 \cdot 10^{-2}$	-1,61
55	1,74	$2,46 \cdot 10^{-2}$	-1,60
0,5	-0,30	$2,22 \cdot 10^{-2}$	-1,65

aus Figur 6

Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = 1/50$

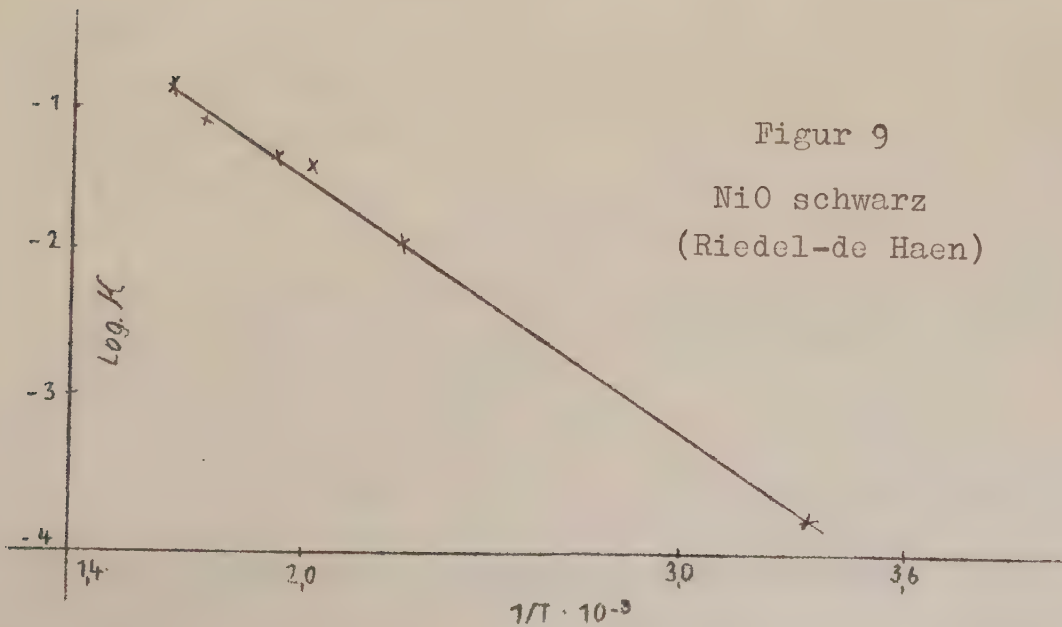
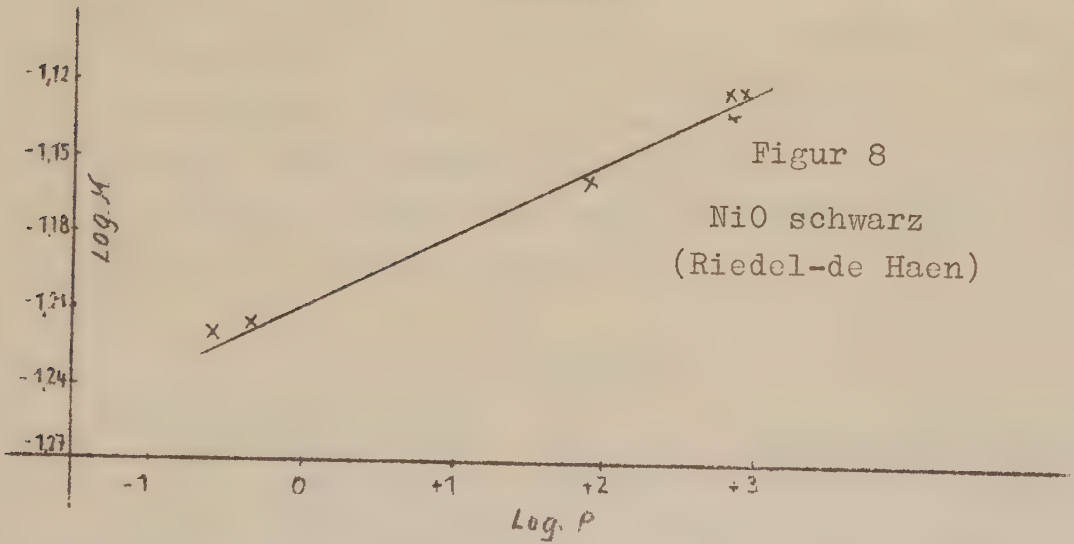
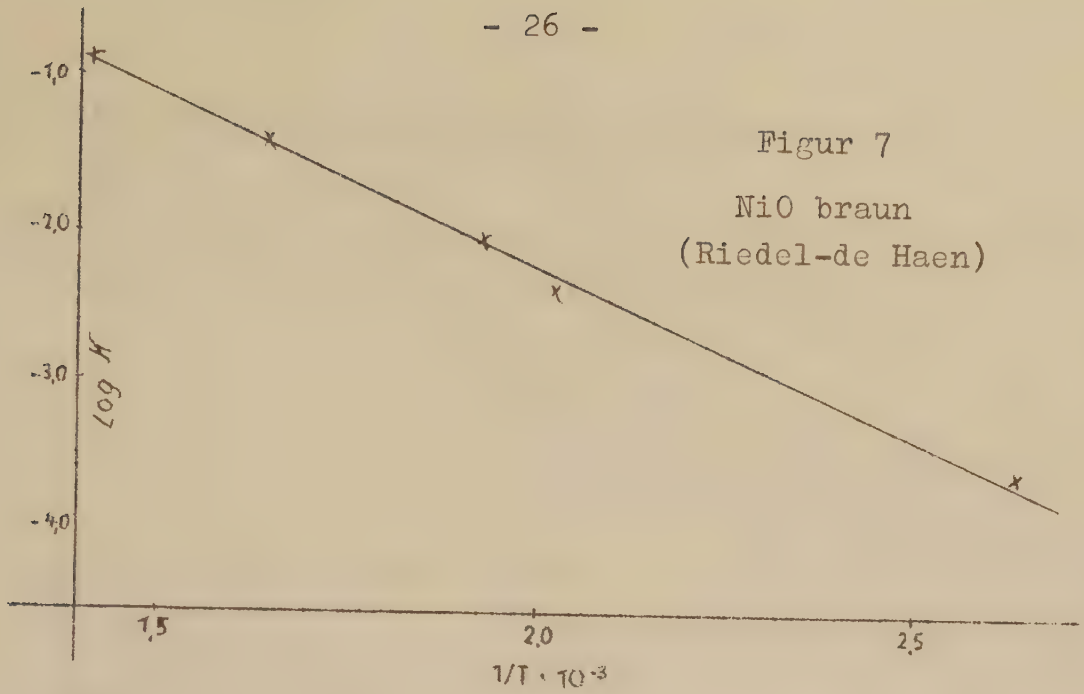
Temperaturabhängigkeit

$P = 715 \text{ mm}$

T ($^\circ\text{C}$)	$1/T$ $\cdot 10^{-3}$	K cm^{-1}	log K
100	2,68	$1,90 \cdot 10^{-4}$	-3,71
204	2,08	$4,18 \cdot 10^{-3}$	-2,37
302	1,74	$2,50 \cdot 10^{-2}$	-1,59
410	1,46	0,764	-1,11
350	1,60	$3,67 \cdot 10^{-2}$	-1,43
459	1,36	0,111	-0,95

aus Figur 7

Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = -2,31$



Nickel-III-Oxyd (Riedel-de Haen, kobaltfrei).

Chemische Analyse:

67,5% Nickel, 12,5% Wasser, 0,35% aktiver Sauerstoff.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

82,8%	NiO
3,6%	Ni ₂ O ₃
12,0%	H ₂ O
98,4%	Ges.

Physikalische Eigenschaften:

Farbe: schwarz Dichte: D = 4,42 (g/ccm)

Oberfläche: O_{BET} = 26,0 (m²/g)

DEBEYE-SCHERRER-Aufnahme: kubisch flächenzentriertes Gitter, Gitterkonstante a = 4,17; Interferenzen werden schwächer, mit zunehmenden Ablenkungswinkel ist eine Verbreiterung der Linien feststellbar. Gegenüber dem reinen NiO ist die Interferenzlinie der 220 Fläche annähernd doppelt so breit. Leitfähigkeit: siehe Tabelle 3

Tabelle 3

Druckabhängigkeit

T = 310°C

P (mm)	log P	κ Ω ⁻¹ cm ⁻¹	log κ
720	2,85	0,097	-1,127
468	2,67	0,073	-1,131
314	2,48	0,073	-1,133
134	2,12	0,070	-1,199
0,5	-0,23	0,060	-1,219
0,4	-0,40	0,053	-1,221
0,5	-0,23	0,052	-1,220

aus Figur 8

Temperaturabhängigkeit

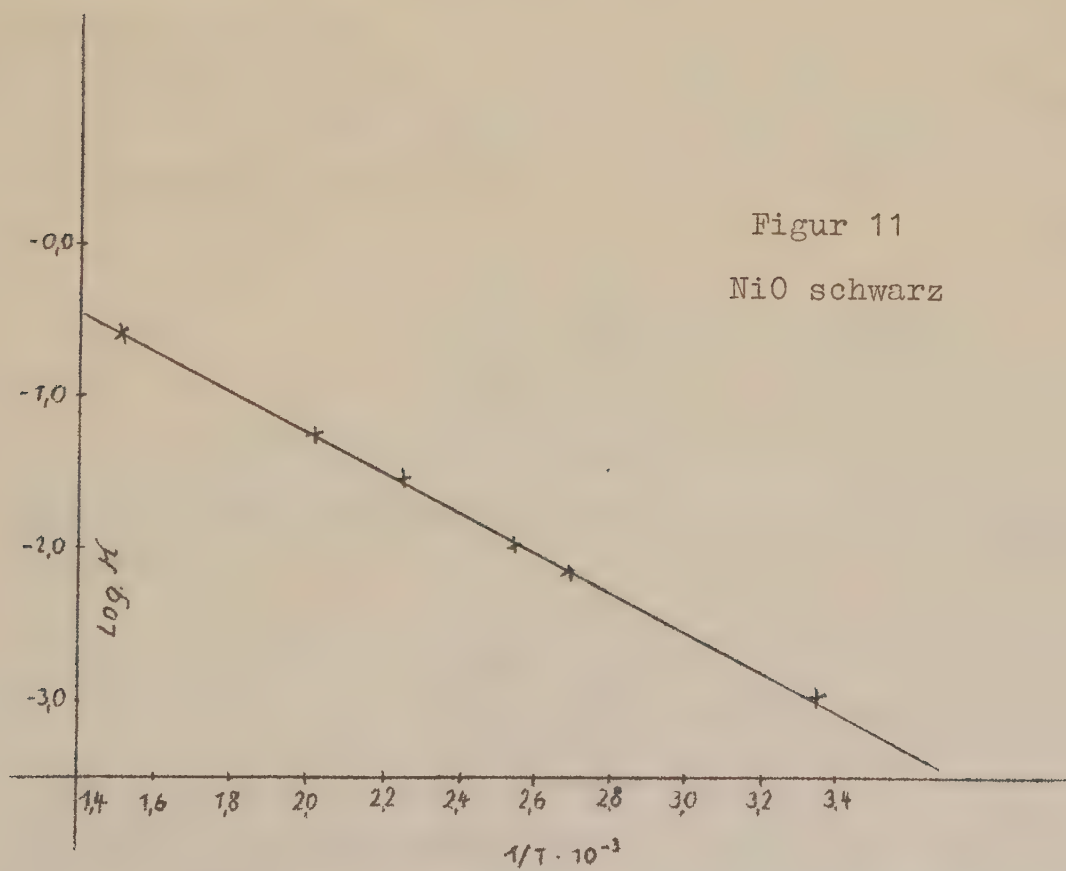
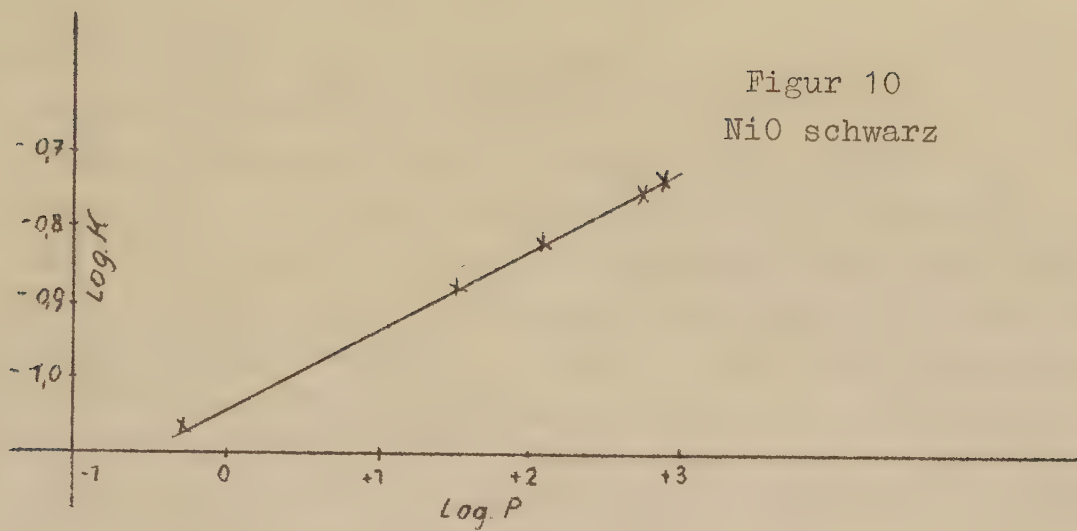
P = 715 mm (Hg)

T (°C)	1/T · 10 ⁻³	κ Ω ⁻¹ cm ⁻¹	log κ
21	3,40	1,12 · 10 ⁻⁴	-3,94
150	2,36	5,59 · 10 ⁻³	-2,25
200	2,10	1,75 · 10 ⁻²	-1,75
240	1,95	3,29 · 10 ⁻²	-1,48
300	1,74	7,64 · 10 ⁻²	-1,12
360	1,58	1,10 · 10 ⁻¹	-0,95

aus Figur 9

Neigungswinkel tgα = 1/31,9

Neigungswinkel tgα = -1,67



Nickeloxyd, dargestellt durch Oxydation von Nickelsalzen
in alkalischer Lösung.

Darstellung:

Sie erfolgte nach der von BELLUCCI und CLAVARI (26) angegebenen Methode zur Oxydation von Nickelsalzen in alkalischer Lösung mit Kaliumpersulfat. Dazu wurde eine Lösung von 20 g Nickelchlorid in 50 ccm CO_2 -freiem Wasser auf 40°C erwärmt, und mit 10 ccm 2n-Kalilauge versetzt. Nach Zufügen von 10 g Kaliumpersulfat färbt sich der zunächst grüne Niederschlag schwarz. Nun wurde abdekantiert und der Niederschlag solange mit CO_2 -freiem Wasser gewaschen bis sich in der Lösung kein Persulfat mehr nachweisen ließ. Nach dem Abfiltrieren erfolgte das Trocknen im Exsiccator über Calciumchlorid.

Chemische Analyse:

51,1% Nickel, flüchtige Anteile bis 120°C 10,5% bis 450°C 18,3% = Ges. 28,9%; aktiver Sauerstoff 4,71%.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

22,0%	NiO
49,6%	Ni_2O_3
15,3%	Konstitutionswasser
10,5%	H_2O
97,4%	Ges.

Das bei 120°C getrocknete Produkt hat folgende Zusammensetzung:

25,4%	NiO
54,8%	Ni_2O_3
16,9%	Konstitutionswasser
97,1%	Ges.

Physikalische Eigenschaften:

Farbe: schwarz Dichte: $D = 4,22 \text{ (g/ccm)}$

DEBEYE-Scherrer-Aufnahme: Aufnahmen sind vollkommen diffus. Interferenzen der 200 Fläche sind nur äußerst schwach, die der 220 Fläche nicht mehr zu erkennen. Die 111 Interferenzlinie besitzt annähernd die 3-fache Breite der entsprechen-

den Interferenz des Nickel-II-Oxyds (reinst).
Leitfähigkeit: siehe Tabelle 4

Tabelle 4

Druckabhängigkeit

T = 300°C

P (mm)	log P	κ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	log κ
726	2,86	0,175	-0,74
519	2,71	0,169	-0,77
312	2,09	0,136	-0,86
53	1,72	0,880	-0,88
0,3	-0,30	0,073	-1,07

aus Figur 10

Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = 1/9,4$

Temperaturabhängigkeit

P = 726 mm

T (°C)	1/T $\cdot 10^{-3}$	κ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	log κ
22	3,38	$0,88 \cdot 10^{-3}$	-3,05
117	2,64	$0,76 \cdot 10^{-2}$	-2,11
120	2,54	$1,05 \cdot 10^{-2}$	-1,97
159	2,25	$2,59 \cdot 10^{-2}$	-1,58
158	2,26	$2,48 \cdot 10^{-2}$	-1,60
210	2,03	$5,14 \cdot 10^{-2}$	-1,28
364	1,57	$2,33 \cdot 10^{-1}$	-0,65

aus Figur 11

Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = -1,33$

Nur auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht wurden die in der Folge aufgeführten Substanzen. Sie dienten nur zu Vergleichsmessungen. So wurde für Versuche, ein grünes Nickeloxyd mit der Dichte des schwarzen Oxyds herzustellen, ein Nickelhydroxyd benötigt.

Darstellung:

20 g Nickelchlorid wurden in 100 ccm durch Auskochen von CO_2 befreitem Wasser gelöst und anschließend mit 100 ccm frischbereitetem 2n Kaliumhydroxyd versetzt. Der schleimige Niederschlag wurde nach dem Abdekantieren mehrmals mit CO_2 -freiem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral war. Nach dem Filtrieren erfolgte das Trocknen über KOH im evakuierten Exsiccator.

Chemische Analyse:

68,2% Nickel; 7,2% Wasser, kein aktiver Sauerstoff
Geringe Spuren von CO_2 .

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

91,12%	Ni(OH) ₂
7,20%	H ₂ O
98,32%	Ges.

Physikalische Eigenschaften:

Farbe: grün Dichte: D = 4,50 (g/ccm)

DEBEYE-SCHERRER-Aufnahme: Die Aufnahmen sind vollkommen diffus. Eine Auswertung war nicht möglich.

d) Zusammenfassung und Diskussion.

In Tabelle 5 sind nun die in vorangehendem Abschnitt einzeln beschriebenen Substanzen mit ihren charakteristischen Daten zusammengefaßt. Wie daraus zu ersehen ist, besitzen die Proben mit geringem Sauerstoffgehalt fast die doppelte Dichte der schwarzen, sauerstoffreichen Substanzen.

Die Farbe geht mit steigendem Gehalt an aktiven Sauerstoff von grün über braun nach schwarz.

Die BET-Oberfläche des schwarzen Produkts (Riedel-de Haen) ist 12 mal so groß als die des sauerstoffarmen braunen Nickeloxys (Riedel-de Haen).

Besonders auffallend aber ist das starke Ansteigen der Leitfähigkeit mit zunehmendem Gehalt an aktiven Sauerstoff (Figur 12), das sich besonders zwischen dem grünen und dem braunen Nickeloxyd bemerkbar macht. Dieses beobachteten bereits LE BLANC und MÜLLER (9).

Die Sauerstoffdruckabhängigkeit steigt, sieht man von dem reinsten Produkt ab, ebenfalls mit Zunahme des Sauerstoffgehalts an. Beim Nickeloxyd reinst wurden die Messungen bei höherer Temperatur ausgeführt als bei den üblichen Produkten.

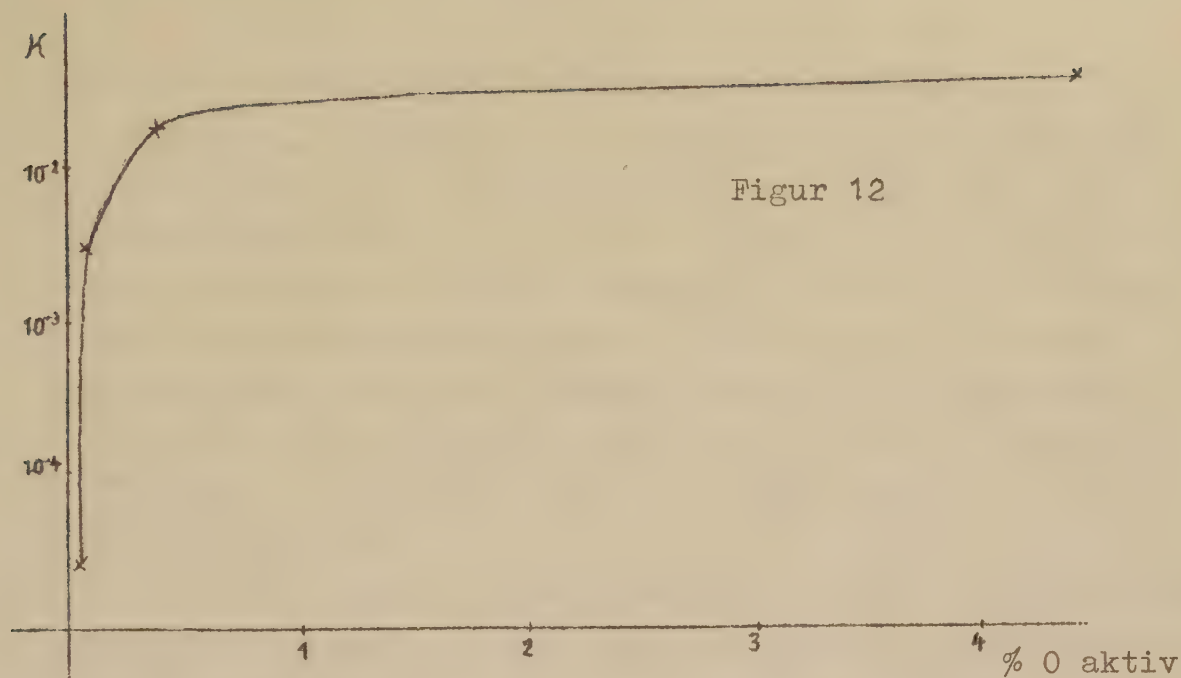
Die Temperaturabhängigkeit sinkt mit steigendem Sauerstoffgehalt. Diese Erscheinung macht sich besonders bei dem sauerstoffreichsten Oxyd bemerkbar.

Tabelle 5

Ni-Oxyd	O akt. %	Ni %	H ₂ O Ges. %	Farbe	Dichte (g/ccm)	Oberfl. (m ² /g)	Druckabhängigkeit Neigungswinkel tg	Leitfähigkeit Temperaturabhängigkeit 100 °C 200 °C 300 °C Ω ⁻¹ cm	tg*	DEBEYE- SCHERRER- Aufnahme
NiO reinst	0,0	78,2	0,1	grün	7,78	--	$\frac{1}{20}$ $\frac{1}{16}$	10 ⁻⁶ 4,08.10 ⁻⁵ 4,29.10 ⁻⁴	-2,47	scharf
NiO Riedel-de Haen	0,03	75,1	0,99	braun	7,69	2,2	$\frac{1}{50}$	1,90.10 ⁻⁴ 4,5.10 ⁻³ 2,1.10 ⁻²	-2,31	scharf
NiO Riedel-de Haen chemisch rein kobaltfrei	0,35	67,5	12,5	schwarz	4,42	26,0	$\frac{1}{31,9}$	2,75.10 ⁻² 7,64.10 ⁻²	-1,67	leicht diffus
NiO selbst hergest.	4,71	51,1	28,9	schwarz	4,22	--	$\frac{1}{9,4}$	0,76.10 ⁻² 5,14.10 ⁻²	-1,35	vollkom. diffus

T = 300 °C

* bei 550 °C ••• bei 600 °C * Neigungswinkel der Temperaturabhängigkeit



Die DEBEYE-SCHERRER-Aufnahmen ergaben in allen Fällen das kubisch-flächenzentrierte Gitter des reinen Nickeloxys. Jedoch werden die Aufnahmen mit Zunahme des Sauerstoffanteils diffus. Diese Erscheinung macht sich ebenfalls am stärksten bei der Untersuchung des sauerstoffreichsten Oxyds bemerkbar.

Die Deutung dieser Erscheinungen ist nur mit Hilfe der neueren Erkenntnisse der Halbleiterphysik möglich.

Demnach gehört das Nickeloxyd zur Gruppe der elektronenleitenden Ionenkristalle, die unter den üblichen Temperatur- und Nichtmetallpartialdruckbedingungen stets einen mehr oder weniger großen Sauerstoffüberschuß aufweisen. Der Metalloidüberschuß kann dadurch auftreten, daß unter Bildung eines ungestörten Kationenteilgitters Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen sitzt. Auf diese Weise suchte bereits LE BLANC die Erscheinung zu erklären, daß Nickeloxyd mit großem Sauerstoffüberschuß stets das Gitter des reinen Nickeloxys beibehält. Aus räumlich-energetischen Gründen scheidet man diese Möglichkeit heute aus. Dafür nimmt man eine durch Ausbildung von Kationenleerstellen bei ungestörtem Anionenteilgitter hervorgerufene Fehlorderungserscheinung an, was

gleichbedeutend mit einem Metallunterschub ist.

Der Einbau des Sauerstoffs wird also unter Ausbildung von Nickelleerstellen mit einer äquivalenten Zahl von Elektronendefektstellen vor sich gehen. Die dem Gitter durch den Sauerstoffeinbau entzogenen Elektronen stammen dabei aus den Nickel-II-ionen, also aus dem Valenzband. Im Sinne der chemischen Theorie bedeutet ein Elektronenentzug das Auftreten von statistisch im Gitter verteilten 3-wertigen Nickelionen. Diese repräsentieren die Orte der Defektelektronen.

Hier soll nun kurz die heute übliche, von SCHOTTKY (24) stammende und bei den weiteren Ausführungen auch hier verwendete Nomenklatur erwähnt werden. Diese gewinnt dadurch Anschaulichkeit, daß hierbei die Fehlordnung auf ein neutral gedachtes Gitter bezogen wird. Es treten in den Fehlordnungsgleichgewichten nur dort Ladungsbezeichnungen für Ionen auf ('für relativ positive, 'für relativ negative Ladungen und ^xrelativ neutrale Störstellen) wo Besonderheiten des Gitters vorliegen, die für Ladung und Stofftransport verantwortlich gemacht werden können. Auf diese Weise wird man von den Bindungsverhältnissen des Grundgitters unabhängig, und man ist nicht genötigt, über die Herkunft der Ladung eine Aussage zu machen.

In Tabelle 6 sind die von SCHOTTKY stammenden Symbole für die einzelnen Fehlordnungserscheinungen wiedergegeben.

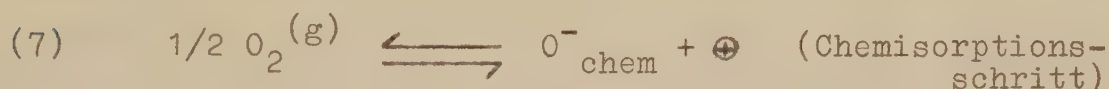
Tabelle 6

1. Kationen auf Zwischengitterplätzen	K_o
2. Leerstellen im Kationenteilgitter	$K_{\square}$
3. Anionen auf Zwischengitterplätzen	A_o
4. Leerstellen im Anionenteilgitter	$A_{\square}$

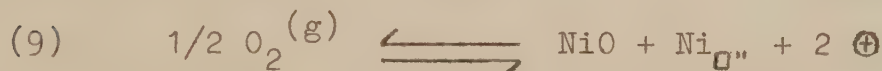
Die Erkennung der Defektleitung erfolgt wie bereits erwähnt, durch Feststellung des positiven Vorzeichen des Halleffekts und der Thermokraft. Ferner gelingt es, mit

Hilfe von Messungen der Sauerstoffdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit den jeweiligen Fehlordnungsmechanismus einer Substanz zu ermitteln.

Auf Grund von Messungen der Sauerstoffdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit an Nickeloxyd (27) und von Chemisorptions- und Leitfähigkeitsmessungen wird der Einbau des Überschußsauerstoffs nach neueren Ansichten durch folgende zwei Teilschritte gegeben.



Bei genügend hoher Temperatur folgt der Einbau unmittelbar nach der Chemisorption. Aus beiden Gleichungen folgt dann:



Diese Gleichung wird im weiteren noch von großer Bedeutung sein. Zunächst folgt daraus für die Sauerstoffdruckabhängigkeit unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes:

$$(10) \quad x_{\text{Ni}_{\square''}} \cdot x_{\oplus}^2 = K \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

Aus Neutralitätsgründen muß die Zahl der Elektronendefektstellen gleich der Zahl der Leerstellen im Kationenteilgitter sein, also:

$$(11) \quad 2 x_{\text{Ni}_{\square''}} = x_{\oplus}$$

Die Leitfähigkeit ihrerseits ist nun gegeben durch die Defektelektronenkonzentration ($x_{\oplus}$) und deren Beweglichkeit ($B_{\oplus}$).

$$(12) \quad k \sim x_{\oplus} \cdot B_{\oplus}$$

Da die Beweglichkeit vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig ist, folgt für die Leitfähigkeit

$$(13) \quad k = \text{const} \cdot p_{O_2}^{1/6}$$

BAUMBACH und WAGNER (27) fanden bei einer Temperatur von 1000°C und 900°C die Leitfähigkeit proportional $p_{O_2}^{1/4,5}$.

VERWEY und Mitarbeiter (28) erkannten ferner, daß durch Einbau von einwertigen Ionen die Leitfähigkeit des Nickel-oxyds stark erhöht wird. Dadurch wird, wie Untersuchungen von HAUFFE und BLOCK (29) zeigten, die Leitfähigkeit hinreichend unabhängig vom Sauerstoffdruck.

Der Einbau von höherwertigen Ionen ruft dagegen eine Verminderung der Leitfähigkeit hervor (30). Eine Änderung der Druckabhängigkeit ist damit nicht verbunden.

Diese Erkenntnisse stehen im vollen Einklang zu den im letzten Abschnitt angeführten Messungen, wenn man berücksichtigt, daß die Absolutwerte der Leitfähigkeit, bedingt durch experimentelle Erfordernisse wie die Anwendung niedriger Temperaturen zur Bereitung der Proben und Durchführung der Messung, nicht sehr genau sind.

So läßt das positive Zeichen der Druckabhängigkeit den Schluß zu, daß es sich in allen Fällen um Defektelektronenleitung handelt.

Die Zunahme der Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffgehalt erklärt sich aus der damit verbundenen Zunahme der Defektstellen. Durch weiteres Ansteigen der Sauerstoffkonzentration im Gitter, macht sich ein Mangel an Nickel-II-Ionen bemerkbar, deren Elektronen letztlich das Wandern der Defektstellen hervorrufen. Die Beweglichkeit der Defektstellen nimmt somit ab. Die Leitfähigkeit ist jedoch wie aus Gleichung 12 hervorgeht, dem Produkt $x_{\oplus} \cdot B_{\oplus}$ proportional. Bei hohem Sauerstoffgehalt kompensiert nun der Rückgang der

Beweglichkeit zum Teil die durch Zunahme der Defektelektronenzahl zu erwartende Leitfähigkeitserhöhung aus, somit wird die Leitfähigkeitzunahme mit steigendem Sauerstoffanteil, also $(d\kappa/d O_{akt})_T$ bei hohem Sauerstoffgehalt kleiner (Figur 12).

Das Absinken der Temperaturabhängigkeit läßt sich leicht verstehen. Die Messungen erfolgten nämlich wohl bei konstantem Partialdruck des Sauerstoffes, doch änderte sich mit Zunahme der Temperatur die Konzentration des Überschußsauerstoffs der Substanzen stark. So verliert eine Probe, die zunächst 4,60% aktiven Sauerstoff besitzt, beim Erhitzen auf 300°C bereits 2/3 dieses Sauerstoffs. Bei 500°C ist schließlich nur noch 0,5% Überschußsauerstoff festzustellen. Diese Änderungen wirken sich um so stärker aus, je höher der ursprüngliche Sauerstoffanteil ist. Gleichlaufend damit geht die Leitfähigkeit zurück, da die erhaltenen Meßwerte sich gemäß nachstehender Gleichung zusammensetzen aus:

$$(14) \quad \left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial T} \right)_{P_{O_2}} = \left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial T} \right)_y + \left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial y} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_{P_{O_2}}$$

(y = in unserem Falle der Sauerstoffgehalt).

Während so bei dem sauerstoffreichsten Produkt vor dem Erhitzen eine Leitfähigkeit von $8,80 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ gemessen wurde, lag der Wert nachher mit $1,20 \cdot 10^{-4}$ in der Größenordnung des sauerstoffärmeren n. Nickeloxys (Riedel-de Haen).

Für die Berechnung der Aktivierungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gilt nach DÜNWALD und WAGNER (31) eine ähnliche Überlegung. Es ist nämlich erforderlich nicht die Temperaturabhängigkeit bei konstantem Partialdruck, sondern die bei konstantem Sauerstoffgehalt einzusetzen. Dafür ergibt sich aus obiger Gleichung unter Einführung der experimentell leicht bestimmbaren Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit:

$$\begin{aligned}
 (15) \quad \left(\frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_y &= \left(\frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_{P_{O_2}} - \left(\frac{\partial \ln x}{\partial y} \right)_T \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_{P_{O_2}} \\
 &= \left(\frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_{P_{O_2}} - \left(\frac{\partial \ln x}{\partial \ln P_{O_2}} \right)_T \left(\frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial y} \right)_T \left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_{P_{O_2}}
 \end{aligned}$$

Es sind nun alle Größen außer $\left(\frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial y} \right)_T$ und $\left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_{P_{O_2}}$ bekannt, deren Bestimmung größere experimentelle Schwierigkeiten bereitet hätte. Da diese Messungen zur Klärung des gestellten Problems nicht wesentlich beitragen konnten, wurde auf ihre Durchführung verzichtet. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, die sich aus der Gleichung

$$(16) \quad K = \text{const. exp.}(-E/RT)$$

ergabende Aktivierungsenergie der Defektelektronen zu bestimmen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit. Durch Änderung des Außendruckes wird zugleich, vor allem bei hohem Sauerstoffgehalt der Substanz, eine Änderung der Zusammensetzung hervorgerufen. Ein Teil des im Gitter vorhandenen aktiven Sauerstoffs wird diesem durch Druckverminderung entzogen. Es handelt sich hierbei um eine permanente Änderung, da auch nach Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes dieser nicht mehr ins Gitter eingebaut wird. So ergab eine Meßreihe, während der eine Variation des Druckes von 712 - 0,4 mm Hg erfolgte ($t=300^\circ\text{C}$) ein Absinken des Überschußsauerstoffes von ursprünglich 4,71% auf 0,4%. Gleichlaufend fiel die Leitfähigkeit von $0,175 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ auf $0,10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ($t=300^\circ\text{C}$). Die gemessene Druckabhängigkeit setzt sich also zusammen aus der Änderung der Leitfähigkeit mit der Partialdruckänderung und der Änderung der Leitfähigkeit durch den damit verbundenen permanenten Verlust an aktiven Sauerstoff.

$$(17) \quad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p_{O_2}} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p_{O_2}} \right)_y + \left(\frac{\partial \ln K}{\partial y} \right)_{p_{O_2}} \left(\frac{\partial \ln y}{\partial p_{O_2}} \right)_T$$

Mit wachsendem Sauerstoffanteil bewirkt eine Druckänderung auch eine stärkere Änderung des aktiven Sauerstoffs im Gitter, und somit macht sich bei diesen Proben eine stärkere Druckabhängigkeit bemerkbar.

Offensichtlich ist die Erhöhung des Sauerstoffanteils, also die Zunahme an Nickel-III-Ionen im Gitter für die Farbänderung vom Grün des reinen Oxyds zum Schwarz der sauerstoffreichen Substanzen verantwortlich. Dieser Übergang verläuft, wie in der Einführung dargelegt, kontinuierlich von grün über gelb und braun nach schwarz.

Bei der Dichteänderung ist kein stetiger Übergang festzustellen. Während das grüne reine Nickeloxyd und das nur wenig sauerstoffhaltige braune Oxyd die pyknometrisch gemessene Dichte von annähernd 7,7 (g/ccm) besitzen, beträgt diese bei den sauerstoffreichen schwarzen Oxyden 4,4 (g/ccm). Aus der Gitterkonstante $a = 4,17 \text{ \AA}$ und dem Molekulargewicht 58,69 ergibt sich für die Röntgendichte des NiO: $D_R = 6,84 \text{ (g/ccm)}$, also ein Wert, der weit unter der pyknometrisch bestimmten Dichte liegt. Auch die in der Literatur für Nickeloxyd angegebenen Werte liegen meistens über der theoretischen Dichte. Eine Deutung könnte unter der Annahme erfolgen, daß es sich um ein sauerstoffärmeres Produkt handle, also um ein Nickelsuboxyd. Die Analysenergebnisse sprechen jedoch eindeutig gegen das Vorhandensein eines solchen Nickelsuboxyds. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich eine Deutung für dieses abnorme Abweichen der pyknometrisch bestimmten Dichte vom theoretisch erlaubten Wert zu geben.

Die DEBEYE-SCHERRER-Aufnahmen der einzelnen Substanzen zeigten stets das gleiche Gitter, unterschieden sich jedoch durch verschiedene Schärfe und Breite der Interferenzlinien. Diese Unterschiede können nach Arbeiten von

FRICKE (32) sowohl durch Gitterstörungen als auch durch eine geringe Kristallgröße hervorgerufen werden.

Die durchschnittliche Teilchengröße läßt sich nach folgender Überlegung grob aus der bekannten Oberfläche und Dichte errechnen. Man geht dabei von der Annahme aus, daß die Substanz aus Kügelchen mit dem Durchmesser r besteht. Die Gesamtoberfläche von 1 g ist dann gegeben durch die Oberfläche des einzelnen Teilchens und die Anzahl der Teilchen Z .

$$(18) \quad O = 4\pi r^2 \cdot Z \quad (\text{cm}^2/\text{g})$$

Die Zahl Z folgt wiederum aus dem Volumen eines Teilchens und dem Volumen von 1g Substanz.

$$(19) \quad Z = \frac{3 \cdot V}{4\pi \cdot r^3}$$

Durch Kombination beider Gleichungen erhält man für r (cm)

$$(20) \quad r = \frac{3V}{O} \quad (\text{cm})$$

Die Anwendung dieser Formel auf das schwarze Nickeloxyd (Riedel-de Haen) ergibt für die Oberfläche $O = 26,0 \text{ (m}^2/\text{g)}$ und die Dichte $D = 4,42 \text{ (g/ccm)}$:

$$r = \frac{3 \cdot \frac{1}{4,42}}{2,6 \cdot 10^5} \quad (\text{cm})$$

$$r = 0,26 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 260 \text{ \AA}$$

Wie Untersuchungen von SCHERRER (42) ergaben, tritt unterhalb $1000 \text{ \AA}$ bereits eine merkliche Verbreiterung der Linien ein. Daraus ist zu schließen, daß auch im Falle der schwarzen Nickeloxyde die Verbreiterung der Linien

zum großen Teil durch den geringen Teilchendurchmesser bedingt ist. Eine definitive Aussage, inwieweit die Fehlordnung zur Verbreiterung beiträgt, könnte nur nach photometrischer Analyse der Intensitätsverhältnisse gemacht werden.

Die Messungen bestätigen also voll, daß es sich bei allen Produkten um Nickel-II-Oxyd handelt, mit mehr oder weniger Überschußsauerstoff, also mit unterschiedlicher Fehlordnung im Sinne der modernen Festkörperphysik. Das Vorhandensein einer Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, daß die Fehlordnung in diesem Falle nicht durch Einbau von einwertigen Ionen in das Nickeloxydgitter, sondern durch Einbau von Überschußsauerstoff hervorgerufen wird.

2. Der Ozonzerfall an fehlgeordneten Nickeloxiden.

Die unter 1 beschriebenen und definierten Nickeloxyde verschiedenen Fehlordnungsgrades wurden anschließend auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht.

Dazu dienten Messungen sowohl der Zeit- als auch der Temperaturabhängigkeit des Ozonzerfalls an den betreffenden Oxyden.

Außerdem sollten auch durch Vergleich der Sauerstoffkonzentration im Festkörper vor und nach der Ozonisation bei der Reaktion eintretende Veränderungen der Katalysatoren festgestellt werden.

a) Meßanordnungen und Meßverfahren.

Die für die Messung der Temperaturabhängigkeit benutzte Reaktionsapparatur bestand aus einem 10 cm langen Glasrohr (Durchmesser 8 - 9 mm). Es diente der Aufnahme des Katalysators. Durch Schliffe (NS 14,5) war dieses über einen 2-Wegehahn (Figur 1) einerseits mit der Ozonapparatur, andererseits mit einem zur Zersetzung des Ozons Nickeloxyd enthaltenden offenen Glasrohr verbunden. Zur Temperaturmessung führte in das Reaktionsgefäß noch ein zugeschmolzenes Glasrohr für die Aufnahme eines

Kupferkonstantan-Thermoelements, mit dem die Temperatur auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ gemessen werden konnte. Zur Messung befand sich das Gefäß in einem elektrischen Widerstandsofen (200 Watt). Zur Konstanthaltung der Temperatur diente ein Fallbügelregler. Vor Durchführung der Messung wurde der Katalysator mittels eines Spatels in das Glasrohr gegeben und nach Prüfung auf eventuelle Undichtigkeiten anschließend 3 Stunden Sauerstoff durchgeleitet. Durch Anbringen von zwei Markierungen war gewährleistet, daß der Katalysator jeweils die gleiche Lage im Reaktionsgefäß einnahm. Anschließend wurde solange Ozon durchgeleitet, bis bei Zimmertemperatur ein konstanter Zerfall festgestellt werden konnte.

Waren keine Änderungen mehr feststellbar, konnte mit den eigentlichen Messungen begonnen werden. Nachdem mit Hilfe des Reglers die jeweilige Temperatur eingestellt worden war, erfolgte zunächst eine Messung der Ozonkonzentration hinter dem Katalysator. Anschließend wurde die Ausgangskonzentration bestimmt. Durch abermalige Messung der Konzentration hinter dem Reaktionsgefäß sollten Fehler ausgeschaltet werden, die durch geringe Temperaturschwankungen bedingt sind. Die Ozonbestimmung bei der nächsthöheren Temperatur erfolgte erst, nachdem der Katalysator bereits 1/2 Stunde die betreffende Temperatur erreicht hatte.

Wie bereits an anderer Stelle angedeutet und in einer früheren Arbeit ausführlich behandelt, klingt der Ozonzerfall mit der Zeit ab. Unter Berücksichtigung der bereits durchgeführten Messungen wurde in einigen Ergänzungsversuchen diese Erscheinung nochmals untersucht. Die dazu verwendete Meßanordnung gleicht der beim Analysenverfahren bereits beschriebenen (Figur 2). Zur Bestimmung der zeitlichen Änderungen der Aktivität wurden jeweils 10 - 20 mg Substanz in die Lötstelle L_2 gegeben. Nach 2-stündigem Durchspülen der Apparatur mit O_2 erfolgte 5 Minuten nach Einschalten der Ozonerzeugung die erste Messung, die in Zeitabständen von 1- 2 Stunden

wiederholt wurde.

Bei diesen Versuchsreihen erfolgte die Bestimmung der Ozonkonzentration nach der in Kapitel II angegebenen jodometrischen Titrationsmethode. Hierbei wurde zunächst der Ozongehalt des Gasgemisches nach Passieren des jeweiligen Reaktionsgefäßes bestimmt und anschließend (wegen der bei der Ozonerzeugung auftretenden Schwankungen) die Ausgangskonzentration gemessen.

Das Abklingen des Zerfalls konnte ferner noch durch Messung der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme erfolgen. Entsprechend dem Rückgang der Desozonisation geht auch der Ausschlag des Galvanometers zurück.

b) Auswertverfahren.

Die Ozonkonzentration ergibt sich aus den gemessenen Daten wie beschrieben aus Gleichung 5.

Der prozentuale Anteil des Zerfalls folgt schließlich aus Gleichung 6.

Die für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wichtige Gleichung (1) enthält noch die Verweilzeit des Gasgemisches am Kontakt. Diese errechnet sich aus dem Volumen des Katalysatorraumes V_K und der Strömungsgeschwindigkeit S in ihm nach:

$$(21) \quad \tau = \frac{V_K}{S} \quad (\text{sec})$$

Ist r der Durchmesser des Reaktionsrohres, in welchem der Katalysator liegt, l die Länge des Katalysators, so ist:

$$(22) \quad V_K = (d/2)^2 \cdot \pi \cdot l \quad (\text{ccm})$$

Nun ist aus experimentellen Gründen eine Bestimmung von V_K bei diesen Messungen nicht möglich. Es konnten nämlich wegen der großen Aktivität der Substanzen keine gepreßten Proben mit definierbaren Ausmaßen verwendet

werden. Die theoretischen Oberflächen einzelner Substanzen waren durch BET-Messungen bekannt, doch konnte damit keine Aussage über die der Reaktion zugängliche Oberfläche gemacht werden. Aus diesem Grunde wurde V_K in allen Fällen konstant gehalten in der Weise, daß jeweils Substanzmengen gleicher BET-Oberflächen verwendet wurden. Auf Grund annähernd gleicher Dichte wurden für Substanzen, deren Oberfläche nicht bekannt war, die entsprechenden Oberflächenwerte innerhalb der 20 %igen Fehlergrenze der BET-Methode angenommen. Man erhält auf diese Weise zwar auch nur relative Reaktionsgeschwindigkeiten, die aber untereinander bedingt vergleichbar sind.

Die Strömungsgeschwindigkeit S am Katalysator unterscheidet sich folgendermaßen von der bei Zimmertemperatur gemessenen Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs s : Es findet bei der Ozonisation eine Volumenkontraktion von etwa 3% statt, und entsprechend eine Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit s . Am Katalysator erfolgt dann ein mehr oder weniger weitgehender Zerfall des Ozons und damit wieder eine Volumenzunahme von maximal 3%, die Strömungsgeschwindigkeit nimmt damit wieder zu.

Schwerwiegender ist die, durch die höhere Temperatur im Reaktionsgefäß bedingte Änderung der Strömungsgeschwindigkeit. Bei einer Ofentemperatur von 100°C beträgt dieser Fehler bereits 35%, da das Volumen und entsprechend auch die Strömungsgeschwindigkeit nach der Gleichung

$$(23) \quad S = s \frac{T_{\text{Ofen}}}{T_{\text{Zimmer}}} \quad (\text{ml/sec})$$

zunimmt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen in Gleichung 21 folgt für die Verweilzeit

$$(24) \quad \tau = \frac{\text{konst}}{s \cdot \frac{T_{\text{Ofen}}}{T_{\text{Zimmer}}}} \quad (\text{sec})$$

Die für verschiedene Temperaturen errechneten relativen Geschwindigkeitskonstanten wurden im weiteren mit Hilfe der ARRHENIUS'schen Gleichung

$$(25) \quad \log k = - \frac{q}{MRT} + \log k_{\max} \quad (\text{kcal/mol})$$
$$(M = 2,303; \quad R = 1,98 \text{ cal})$$

auf die Aktivierungswärme q ausgewertet.

Die Messungen der zeitlichen Änderung des Ozonzerfalls wurden nur graphisch ausgewertet. Trägt man den Zerfall gegen die Zeit auf, so ergibt der Kurvenverlauf das Abklingen der katalytischen Reaktion wieder.

Fehler könnten dadurch entstehen, daß der katalytische Zerfall von der homogenen Zerfallsreaktion überlagert wird. Wie jedoch viele Untersuchungen dieser nach 2. Ordnung verlaufenden Reaktion, besonders von WARBURG (13), GLISSMANN und SCHUMACHER (17) zeigen, macht sich diese erst ab 120°C bemerkbar. Die Messungen am Nickeloxyd wurden jedoch meist in dem Temperaturbereich von $20 - 100^{\circ}\text{C}$ ausgeführt, in dem noch nicht mit einer Überlagerung der katalytischen Reaktion durch die homogene Zerfallsreaktion zu rechnen ist.

Es ist nun nur noch zu klären, inwieweit die Gefäßwände den Ozonzerfall beeinflussen können. GLISSMANN und SCHUMACHER (17) fanden durch Messungen nach der statischen Methode einen geringen Wandeinfluß. Für das hier zur Anwendung gelangende dynamische Verfahren konnten weder GARVIN (33) noch HARTMANN (20) einen Einfluß der Wände auf den Ozonzerfall feststellen.

c) Meßergebnisse.

Die Meßwerte werden in derselben Reihenfolge wiedergegeben, die schon bei der Beschreibung der einzelnen Substanzen zur Anwendung gelangte.

Nickeloxyd reinst.

Figur 13 gibt eine über 20 Stunden laufende Meßreihe wieder. Daraus ist zu ersehen, daß die Aktivität zunächst schnell absinkt, anschließend jedoch konstant bleibt. So geht der Zerfall innerhalb von 4 Stunden von 81,3 % auf 55,5 % zurück. Die Farbe des Nickeloxys ändert sich nicht; auch ist keine Aufnahme von Sauerstoff analytisch nachzuweisen.

Figur 14 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Ozonzerfalls und Figur 15 die Auswertung auf die Aktivierungswärme. Für die Messung wurden 39,2 mg Substanz eingesetzt und 4 Stunden vor Beginn der ersten Messung die Ozonapparatur eingeschaltet.

zu Figur 13

Std.	%Zerfall	Std.	%Zerfall
0,7	81,3	12,0	54,2
1,5	77,6	14,0	55,0
5,0	55,5	16,0	54,1
8,0	55,0	18,0	53,6
10,0	57,0	20,0	54,8

zu Figur 14

T°C	%Zerfall
19,5	0
60,0	42,9
74,5	60,8
86,5	72,0
95,0	78,1
104,0	88,7

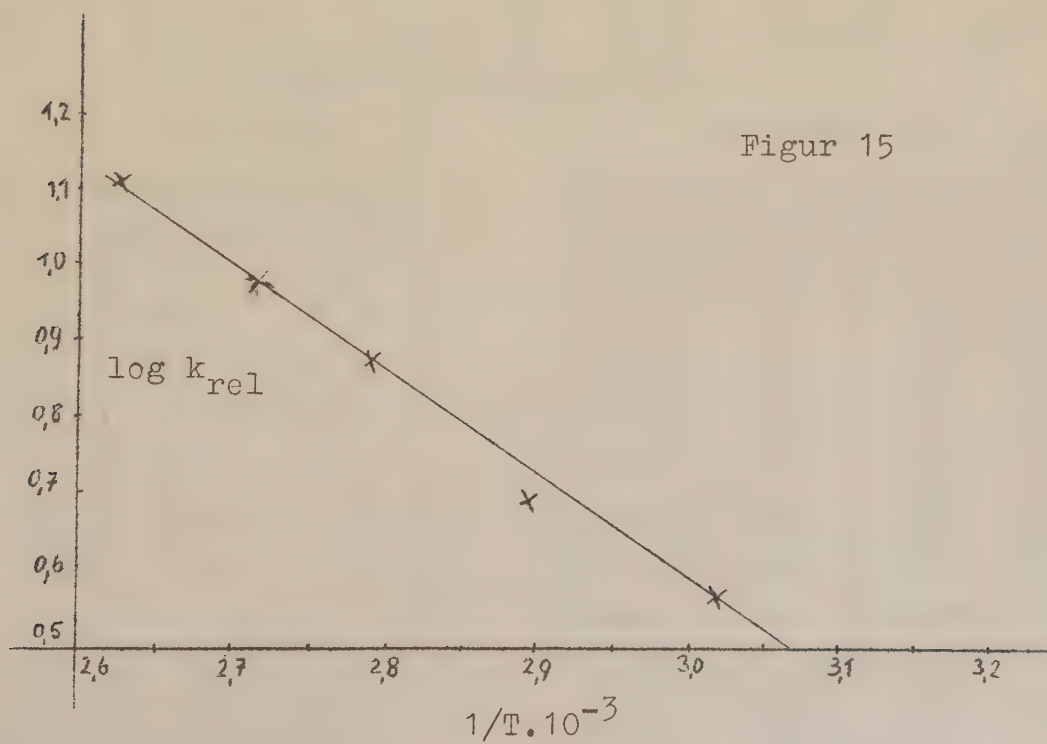
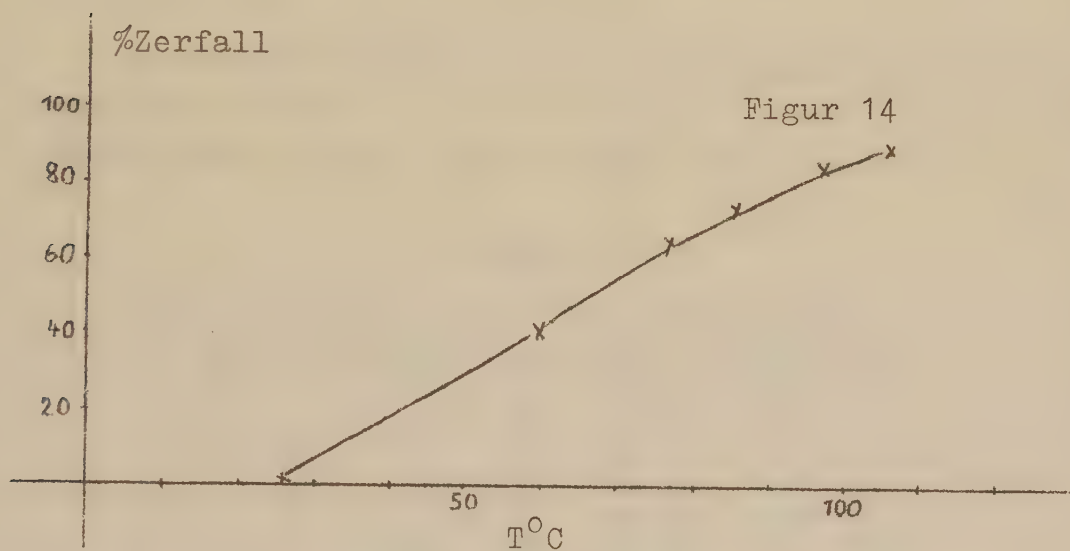
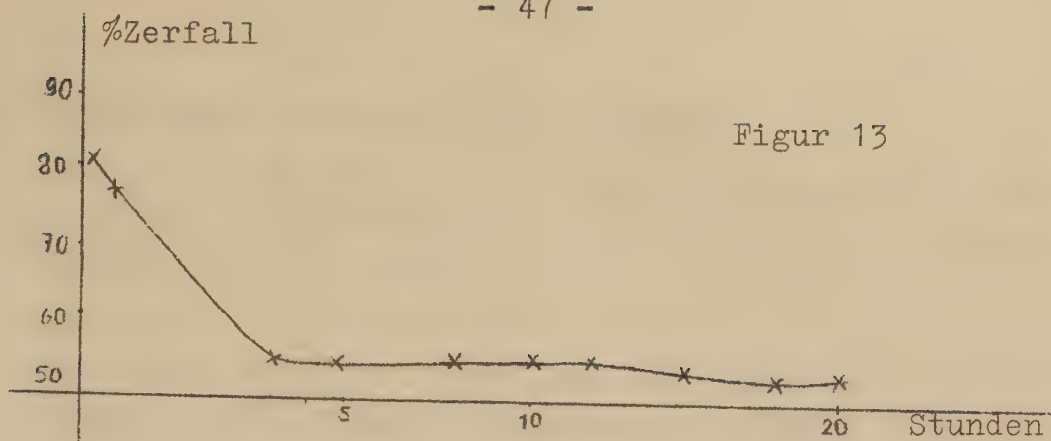
zu Figur 15

k_{rel}	$\log 10k$	$1/T \cdot 10^{-3}$
-	-	-
0,37	0,568	3,02
0,48	0,687	2,88
0,72	0,858	2,78
0,88	0,945	2,71
1,30	1,110	2,65

Neigungswinkel $\operatorname{tg} \alpha = -1,4$

Aktivierungsenergie

$$q = 6,38 \text{ kcal/mol}$$



Nickeloxyd (Riedel-de Haen, braun).

Für die Messung der zeitlichen Abhängigkeit wurden 2 mg Nickeloxyd verwendet. Wie Figur 16 zu erkennen gibt, klingt der Ozonzerfall hier von ursprünglich 10% innerhalb von 4 1/2 Stunden auf 6% ab. Eine weitere Änderung ist nicht mehr festzustellen. Die analytische Untersuchung ergab keine Erhöhung des Sauerstoffgehalts durch die Ozonisation.

Die Temperaturabhängigkeit wurde an 40,0 mg Substanz gemessen. Figur 17 gibt die Meßwerte und Figur 18 die Auswertung auf die Aktivierungsenergie wieder.

zu Figur 16

Std.	%Zerfall	Std.	%Zerfall
0,1	9,9	10	5,8
0,5	9,5	12	6,2
1,5	7,8	16	5,9
2,0	7,1	18	5,9
5,0	6,0	20	6,1
8,0	6,0	22	6,0

zu Figur 17

T°C	%Zerfall
65	75,6
81	82,4
94	84,1
124,5	95,6
50,5	71,8
38,5	71,55
21,0	67,0

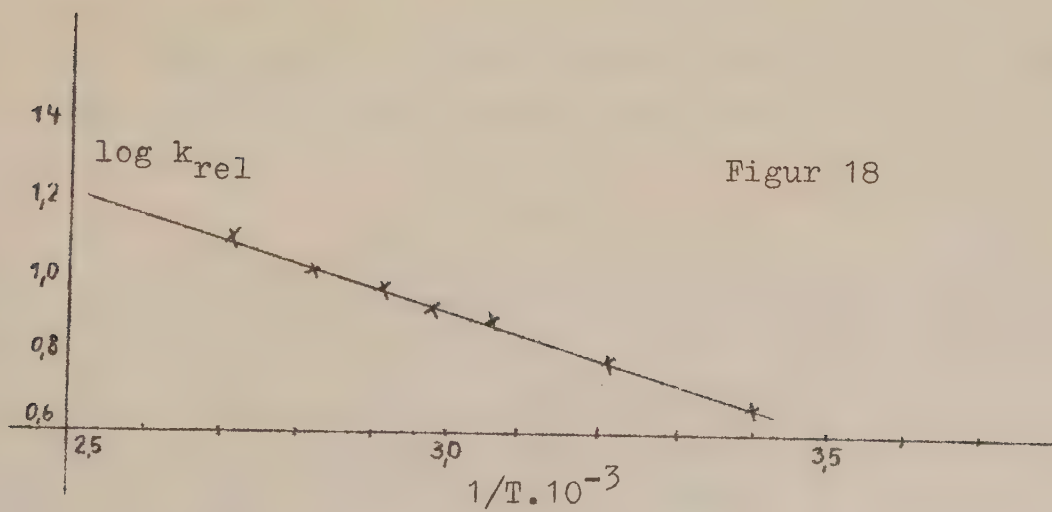
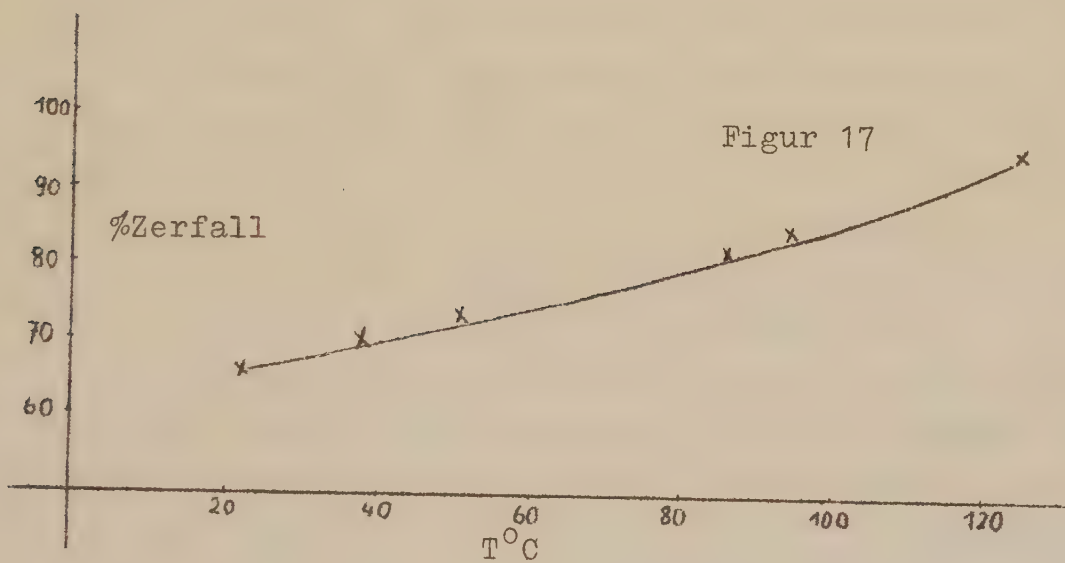
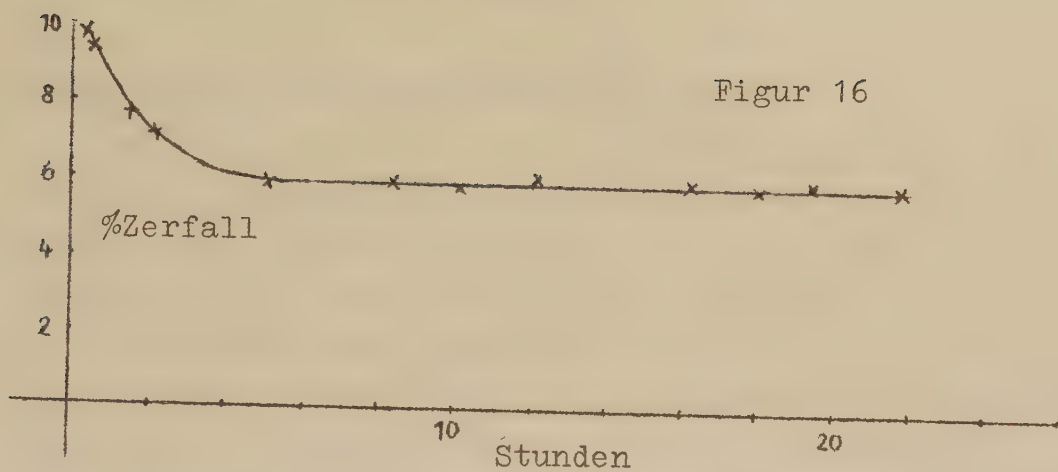
zu Figur 18

k _{rel}	log 10 k	1/T.10 ⁻³
0,77	0,88	2,97
1,00	1,00	2,81
1,25	1,09	2,72
2,06	1,40	2,51
1,03	1,01	2,62
0,72	0,86	3,09
0,57	0,75	3,21
0,46	0,66	3,40

Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = -0,614$

Aktivierungsenergie

$q = 2,8 \text{ kcal/mol}$



Nickeloxyd (Riedel-de Haen, schwarz).

Die Einwage betrug bei dieser Substanz 3 mg. Aus Figur 19, welche die Zeitabhängigkeit des Zerfall wiedergibt, ist zu ersehen, daß bei diesem Produkt selbst nach 20-stündiger Ozoneinwirkung kein konstanter Endwert erreicht werden kann. Während zu Beginn der Reaktion zunächst ein starkes Abfallen der Aktivität zu bemerken ist, wird dieses Abklingen mit der Zeit geringer. So geht der Zerfall in den ersten 3 Stunden von 55 auf 40% zurück, und sinkt schließlich innerhalb von 20 Stunden auf 25%.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wurden 8,8 mg dieses Oxyds eingesetzt. Wie bei den anderen Proben, so wurde auch hier vor Beginn der Messungen 8 Stunden Ozon durchgeleitet, bis der Zerfall einen konstanten Wert erreicht hatte. Das Ergebnis der Messung zeigt Figur 20, die Auswertung ist in Figur 21 wiedergegeben.

Die Prüfung der mit Ozon behandelten Probe ergab eine von der Dauer der Ozoneinwirkung abhängige Zunahme an aktiven Sauerstoff. Zu diesen Messungen wurde jeweils 4g Oxyd längere Zeit mit Ozon behandelt und anschließend eine Bestimmung des Oxydationswertes durchgeführt. Aus den in Tabelle 7 aufgeführten Werten ist zu ersehen, daß bei 100-stündiger Ozonbehandlung der Gehalt an aktiven Sauerstoff auf das 8-fache gestiegen ist.

Tabelle 7

Dauer der Ozonisation Std.	O aktiv %
0	0,25
14	0,63
24	0,88
40	0,99
100	1,65

Eine DEBEYE-SCHERRER-Aufnahme des ozonisierten Produktes war in Schärfe und Breite der Linien vollkommen identisch mit der des unvorbehandelten Produktes. Die BET-Oberfläche nach der Ozonisation betrug 26,1 (m^2/g) und stimmte somit mit der ursprünglichen Oberfläche dieses Oxyds überein. Eine Änderung der Dichte, bedingt durch die Sauerstoffaufnahme ist auch nicht festzustellen.

zu Figur 19

Std.	%Zerfall	Std.	%Zerfall
0,2	53,2	12,0	34,1
0,5	53,0	20,0	28,0
2,0	46,0	22,0	27,9
3,5	43,2	24,0	27,8
4,5	41,5	26,0	25,3
8,0	37,8	30,0	25,0
10,0	35,9		

zu Figur 20

T ^{°C}	%Zerfall
21,5	70,5
38,0	75,7
68,0	89,18
84,0	93,25
26,0	76,10

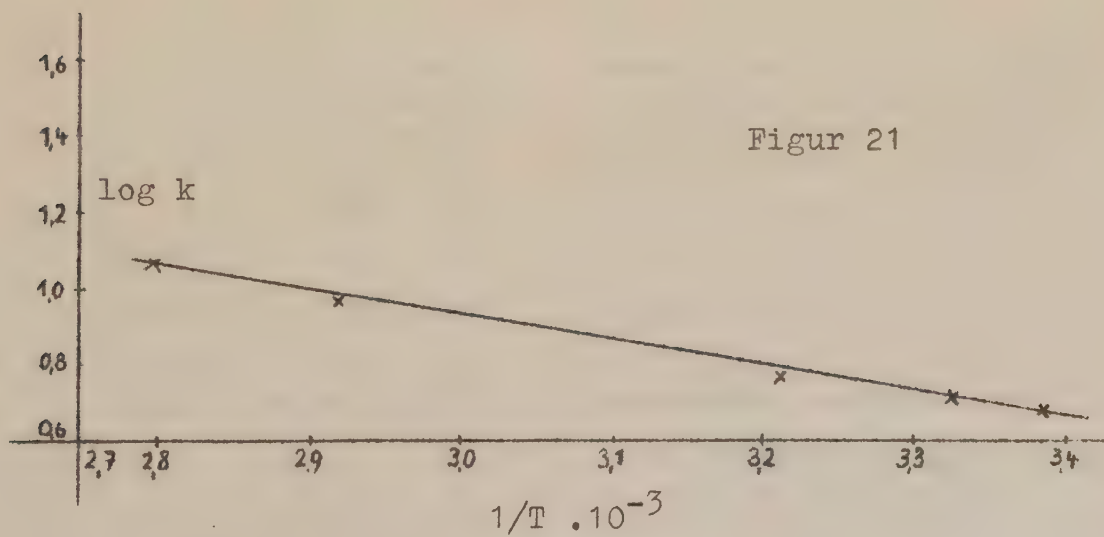
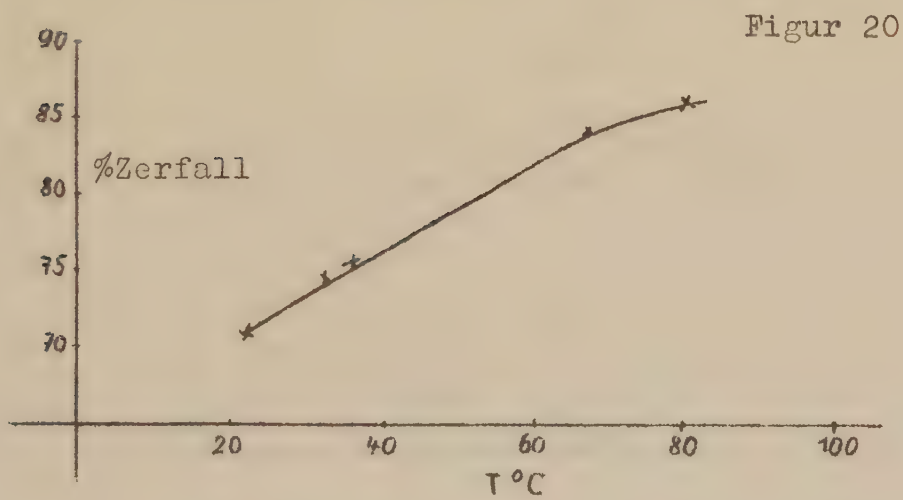
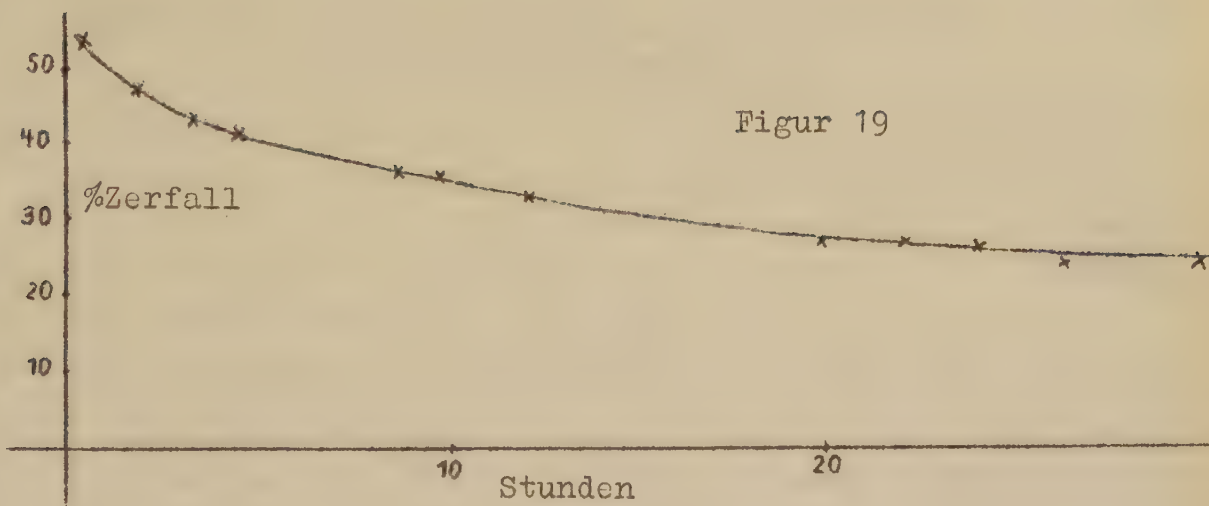
zu Figur 21

k _{rel}	log 10k	1/T.10 ⁻³
0,46	0,66	3,39
0,62	0,79	3,21
0,47	0,98	2,93
1,20	1,04	2,80
0,54	0,73	3,34

Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = -0,66$

Aktivierungsenergie

q = 2,4 kcal/mol



Nickeloxyd, dargestellt durch Oxydation von Nickelsalzen
in alkalischer Lösung.

Figur 22 gibt hier auch zunächst die Zeitabhängigkeit, gemessen an 2,0 mg Nickeloxyd wieder. Auch bei diesem Versuch wird kein konstanter Endwert erreicht. Die Analyse des ozonisierten Produktes ergibt ebenfalls eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts. So steigt der Sauerstoffanteil nach 50-stündiger Ozoneinwirkung von 4,17% auf 5,47% an.

Die Temperaturabhängigkeit ist schließlich aus Figur 23 zu ersehen. Die Einwage für diese Messung betrug 4,1 mg. Die Auswertung auf die Aktivierungsenergie zeigt Figur 24.

zu Figur 22

Std.	%Zerfall	Std.	%Zerfall
0,5	53,2	12,0	30,4
2,0	49,0	16,0	21,9
4,0	43,8	24,0	25,1
6,0	40,5	26,0	25,0
8,0	36,7	30,0	28,4

zu Figur 23

T°C	%Zerfall
43,2	51,0
55,5	59,0
64,5	61,5
81,4	77,0
102,0	91,2

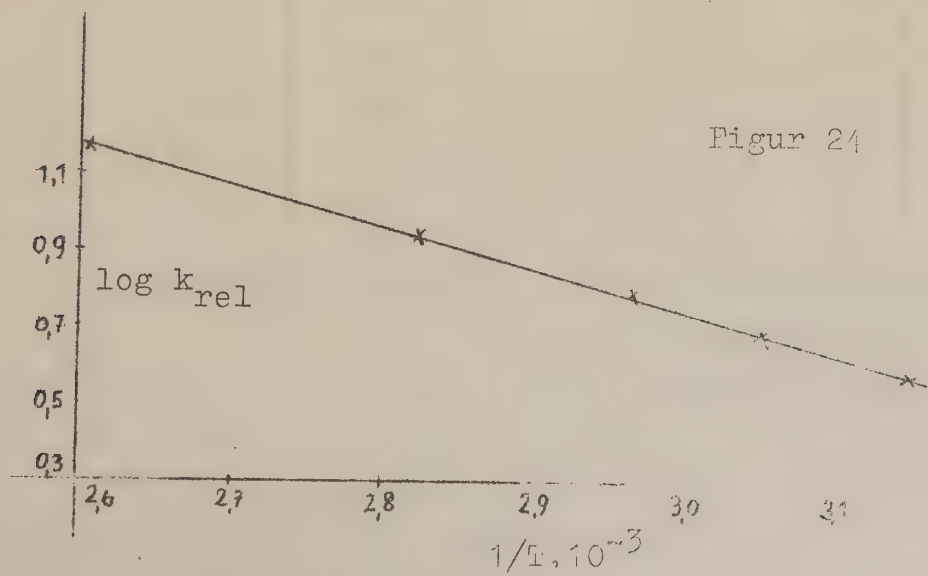
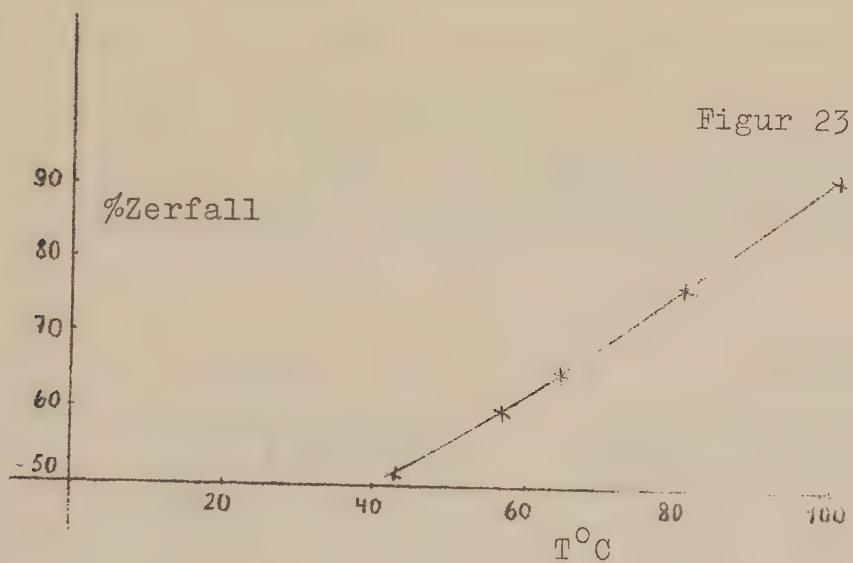
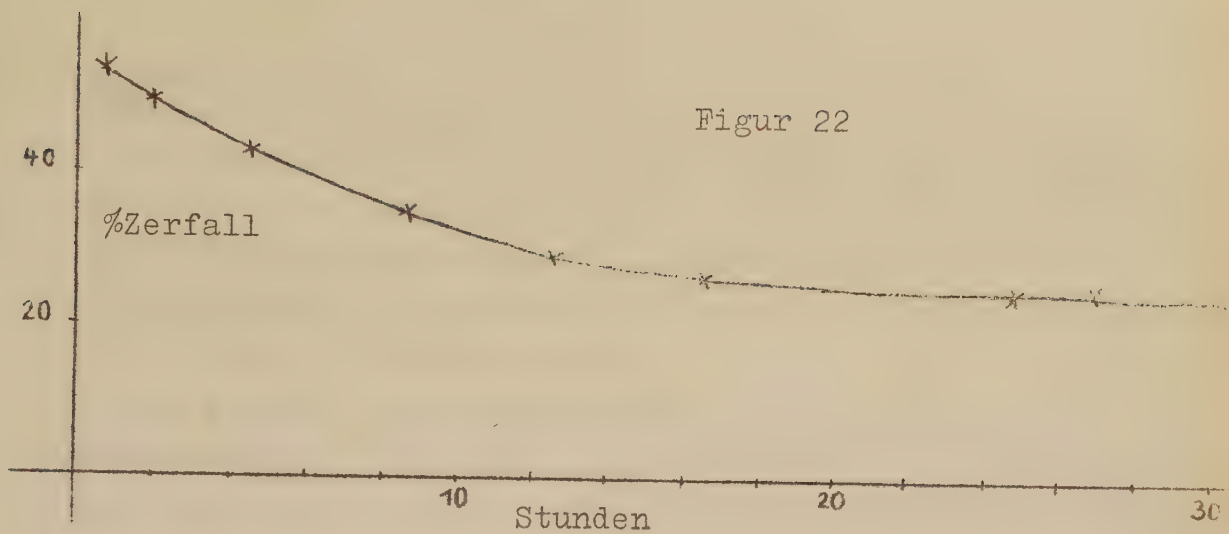
zu Figur 24

k _{rel}	log 10k	1/T.10 ⁻³
0,369	0,567	3,16
0,475	0,675	3,04
0,604	0,780	2,96
0,904	0,955	2,82
1,18	1,11	2,60

Neigungswinkel $\operatorname{tg} \alpha = -1,22$

Aktivierungsenergie

$$q = 5,5 \text{ kcal/mol}$$



Nickeloxyd mit 0,5 mol% Cr₂O₃.

Bei dieser Substanz wurde die Defektelektronenkonzentration durch Zusatz von 3-wertigen Ionen vermindert (30). Für die Überlassung dieses, in unserem Falle als Vergleichssubstanz verwendbaren Oxyds möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. Block danken.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wurden 40,6 mg Oxyd verwendet. Die Dichte der Substanz $D_{\text{Pyk}} = 7,63 \text{ g/ccm.}$ Die Figur 25 zeigt den Verlauf des Ozonzerfalls in Abhängigkeit von der Temperatur und Figur 26 gibt die Auswertung auf die Aktivierungsenergie wieder. Eine Aufnahme von aktiven Sauerstoff wurde nicht beobachtet. Auch das dem Ozon ausgesetzte Produkt hatte die grüne Farbe des Ausgangsproduktes. Die DEBEYE-SCHERRER-Aufnahmen dieses Nickeloxys vor und nach der Ozonisation waren identisch.

zu Figur 25

T°C	%Zerfall
29,5	4,0
38,9	5,3
64,0	11,5
70,0	19,4
81,0	29,8
99,0	42,1
106,0	45,5
125,0	62,3
136,5	78,9

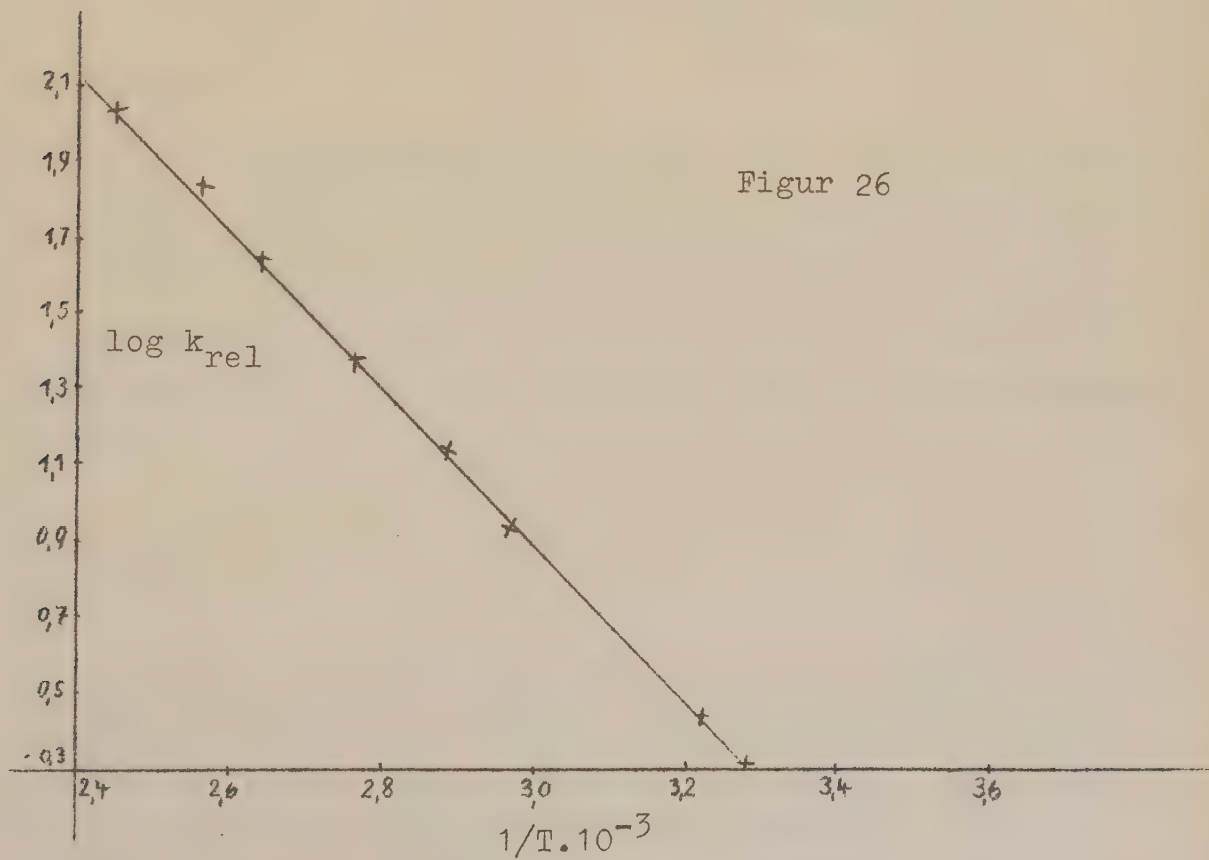
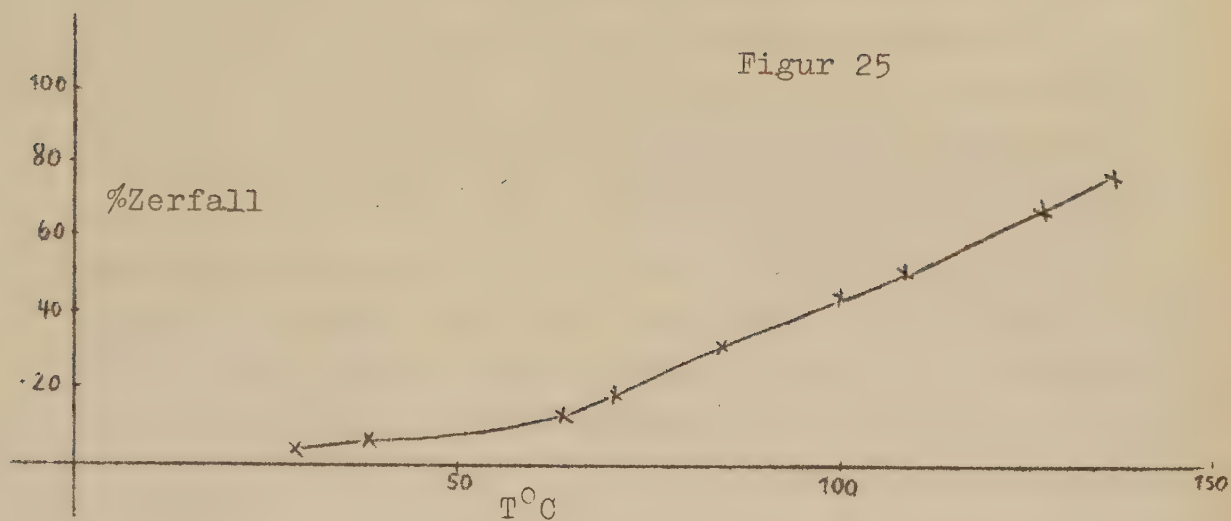
zu Figur 26

k _{rel}	log 10k	1/T.10 ⁻³
0,02	0,30	3,30
0,06	0,44	3,21
0,07	0,84	2,96
0,12	1,09	2,91
0,23	1,32	2,73
0,35	1,54	2,82
0,39	1,59	2,68
0,66	1,81	2,64
1,06	2,02	2,51

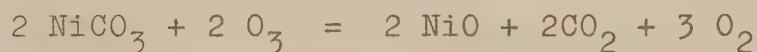
Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = -2,0$

Aktivierungsenergie

$q = 9,14 \text{ kcal/mol}$



An dieser Stelle soll eine das eigentliche Thema nicht berührende Beobachtung erwähnt werden. Wird Nickelcarbonat Ozon ausgesetzt, so färbt sich diese Substanz sofort schwarz. Nach 20-stündiger Ozonisation ergab die Analyse für das schwarze Produkt eine Zusammensetzung von 32,4 % Ni^{+++} und 66,1 % Ni^{++} . Bei einem weiteren Versuch wurde daraufhin hinter das Reaktionsrohr ein mit Natronasbest gefülltes Absorptionsrohr geschaltet. Zur Zerstörung von etwa noch nicht zur Reaktion verbrauchtem Ozon war vor dem Absorptionsrohr ein Glasrohr angebracht, das mit Nickeloxyd gefüllt war und elektrisch auf 80 - 100°C erwärmt wurde. Dieser Versuch ergab, daß bei der Reaktion CO_2 frei wird. Es ist also anzunehmen, daß unter den gegebenen Bedingungen das Ozon auf Nickelcarbonat nach der Gleichung:

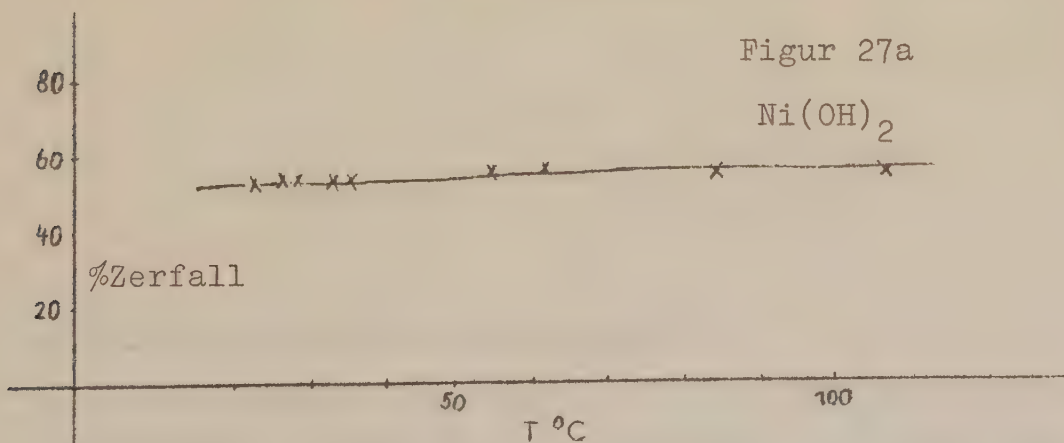
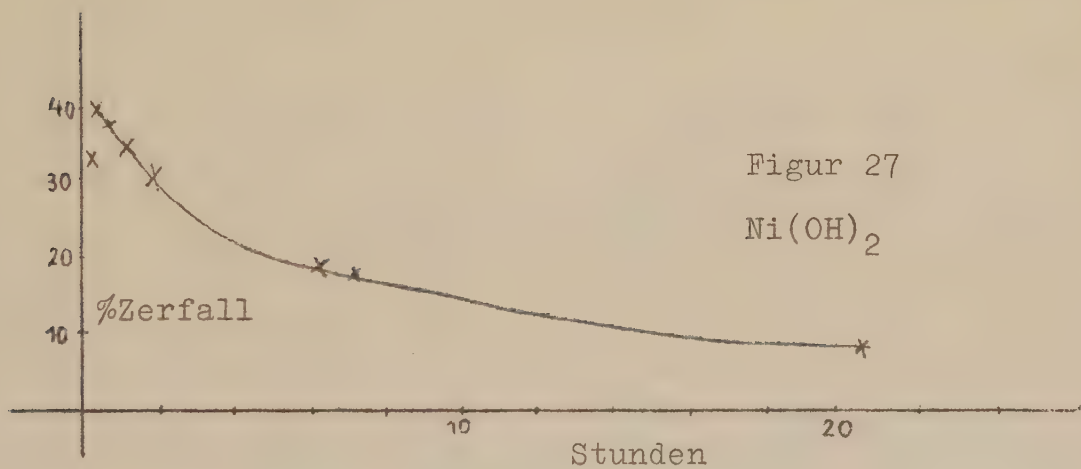


einwirkt.

Für das entstandene Nickeloxyd gilt dann, daß durch Einbau von Überschußsauerstoff ein nichtstöchiometrisch zusammengesetztes, also stark fehlgeordnetes Oxyd entsteht. Wie nicht anders zu erwarten, nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt, also mit der Dauer der Ozoneinwirkung die durch diese Reaktion bedingte Desozonisation ab.

Im weiteren wurde nun versucht, ein grünes Nickeloxyd herzustellen, das die Dichte der schwarzen hat. Dazu wurde das bereits unter 1 beschriebene grüne Nickelhydroxyd dargestellt und auf das Verhalten in Ozon geprüft. Auch hier trat sofort eine Schwarzfärbung ein. Durch 10-stündiges Erhitzen auf 250°C wurde eine Probe entwässert. Diese zeigte das gleiche Verhalten im Ozon-

strom, wie das wasserhaltige Produkt. Mit der Farb-
änderung gleichlaufend nahm der Gehalt an Aktivsauer-
stoff zu. So betrug nach 40-stündiger Ozonisation der
Gehalt an Nickel-III-Ionen 39,8%. Wie Figur 27 zeigt,
ist das Fortschreiten dieser Oxydationsreaktion mit
einem Absinken des Ozonzerfalls verbunden. Die Messun-
gen der Temperaturabhängigkeit an einer bereits
40 Stunden mit Ozon vorbehandelten Probe lassen er-
kennen, daß diese Reaktion fast vollkommen temperatur-
unabhängig ist (Figur 27a).



Die DEBEYE-SCHERRER-Aufnahmen ergaben in keinem Fall auswertbare Interferenzen. Nur die bei 250°C getrocknete Probe ließ bei völlig diffussem Hintergrund eine schwache Interferenzlinie erkennen, die vermutlich der 111-Fläche des kubisch flächenzentrierten Nickeloxydgitters zu zuschreiben ist.

Diese Oxydation des festen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durch Ozon ist mit der Darstellungsmethode für sauerstoffreiche Nickeloxyside durch Oxydation von Nickelsalzen in alkalischer Lösung zu vergleichen. Auch hierbei bildet sich beim Zusatz der Lauge zunächst ein grüner anorpher Niederschlag, der sich dann bei Zugabe eines Oxydationsmittels unter Sauerstoffaufnahme sofort schwarz färbt.

zu Figur 27

Std.	%Zerfall
0,16	32,8
0,33	39,4
0,5	38,4
1,0	32,4
1,5	30,2
2,0	28,9
6,0	20,9
7,0	19,3
21,0	9,9

zu Figur 27a

T°C	%Zerfall
20	54,9
26	55,5
27	55,9
33	53,1
35	53,1
52	55,4
58	56,7
84	50,6
104	55,8

d) Zusammenfassung und Diskussion.

Eine zusammenfassende Darstellung der Messungen ist in Tabelle 8 gegeben. Die Anordnung der Nickeloxyside erfolgte nach zunehmender Fehlordnung. Da durch Einbau von Cr^{+++} Ionen nach der Gleichung

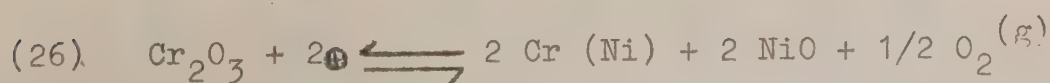


Tabelle 8

Nr.	Nickeloxyd	0 aktiv %	Leitfähigkeit		Dichte g/ccm	Oberfl. m ² /g	relative Geschwindigkeitskonstanten			Aktivierungswärme q/kcal/mol
			20°C	100°C			20°C	40°C	60°C	
1	+0,5Mol% Cr ₂ O ₃	0	-	-	8,36	-	0,0	0,020	0,055	9,14
2	reinst grün	0	10 ⁻⁷	4,08.10 ⁻⁵	8,78	-	0,0	0,039	0,489	6,38
3	Riedel-de Haen braun	0,03	-	7,18.10 ⁻³	7,69	2,2	0,45	0,547	0,760	2,80
4	Riedel-de Haen schwarz	6,35	1,12.10 ⁻⁴	1,75.10 ⁻²	4,42	26,0	0,106	0,502	0,71	2,46
5	aus alkalischer Nickelsalzlösung durch Oxydation schwarz	4,71	8,80.10 ⁻³	5,14.10 ⁻⁴	4,22		0,35	0,28	0,514	5,59

bezogen auf 1000 cm²

die Zahl der Defektelektronen noch mehr erniedrigt wird, mußte diese, 0,5 Mol% Cr_2O_3 enthaltende Probe an die erste Stelle, noch vor dem Nickeloxyd reinst gesetzt werden.

Wie schon oben dargelegt, ist hier ein Vergleich der relativen Geschwindigkeitskonstanten bedingt möglich, da für die Messungen Substanzmengen gleicher BET-Oberflächen verwendet wurden. Man sieht aus der Tabelle, daß die Geschwindigkeitskonstanten von oben nach unten zunächst zunehmen. Besonders stark macht sich dieser Effekt zwischen den 3 ersten Oxyden bemerkbar, also bei den Oxyden, die auch die relativ stärkste Leitfähigkeitsänderung aufweisen. Bei Bewertung der Geschwindigkeitskonstanten ist noch zu beachten, daß die Aktivität der schwarzen Nickeloxyside einer zeitlichen Änderung unterliegt, die am stärksten zu Beginn der Reaktion ist. Dies ist auch der Grund dafür, daß mit den Messungen der Temperaturabhängigkeit erst 3 - 8 Stunden nach Beginn der Ozonisation angefangen wurde. Auf diese Weise sollten Fehler umgangen werden, die das rasche Abklingen der Aktivität zu Beginn der Reaktion hervorrufen könnte. Die Geschwindigkeitskonstante gilt also für die, schon längere Zeit ozonisierten und damit inaktiveren Proben. Aus Tabelle 9 sind die Werte zu entnehmen, die dieses Absinken der relativen Geschwindigkeitskonstante mit der Zeit beweisen. Für diesen Versuch wurden 15,1 mg schwarzes Nickeloxyd (Riedel-de Haen) verwendet.

Tabelle 9

Std.	0,25	0,75	2,0	4,0	6,0
k_{rel}	0,48	0,44	0,42	0,38	0,35

Wie die Tabelle 7 zeigt, ist dieses Absinken der Aktivität mit einem Ansteigen des aktiven Sauerstoffgehalts

verknüpft.

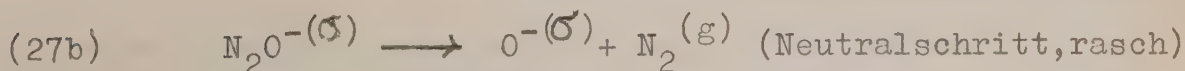
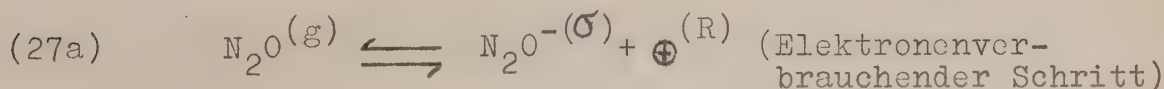
Die grünen und braunen Substanzen, also die Oxyde mit nur wenig Defektelektronen nehmen keinen Sauerstoff auf. Das auch hier bei Beginn der Reaktion bemerkbare Absinken der Aktivität rührt von anderen Faktoren her.

Auch die Aktivierungsenergie nimmt von oben nach unten (Tabelle 8), also mit zunehmender Fehlordnung zunächst ab. Bei dem letzten, 57,8 % Ni_2O_3 enthaltenden Nickeloxyd ist jedoch wieder ein geringer Anstieg der Aktivierungsenergie zu erkennen. Die Messungen ergeben also, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Ozonzersetzung an Nickeloxyd mit zunehmender Defektelektronenzahl zunächst zunimmt; die Aktivierungsenergie wird gleichlaufend geringer. Bei großem Gehalt an Sauerstoff, also bei sehr starker Fehlordnung steigt die Aktivierungsenergie wieder an, die Reaktionsgeschwindigkeit wird kleiner.

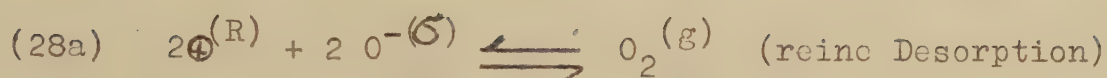
Dieser Befund deckt sich vollkommen mit den schon länger bekannten Messungen des N_2O -Zerfalls. WAGNER und HAUFFE (34) stellten durch Messungen der Leitfähigkeit während des Stickoxydulzerfalls fest, daß im Fall eines p-leitenden Oxyds, die Leitfähigkeit erhöht wird. Ferner stellten HAUFFE und Mitarbeiter (35) fest, daß durch Einbau von 0,1 - 0,5 Mol% LiO eine weitere Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit hervorgerufen wird. Der Einbau der 1-wertigen Ionen ist nun gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Defektelektronenkonzentration.

Wurde der Gehalt an LiO noch weiter vergrößert so trat ein Absinken der katalytischen Wirksamkeit ein. HAUFFE nimmt auf Grund dieser Messungen für den N_2O -Zerfall folgenden Mechanismus an:

1. Chemisorption am Halbleiter

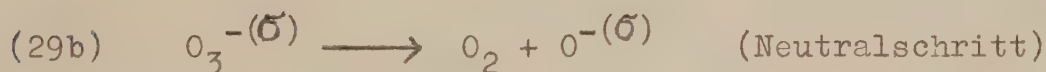
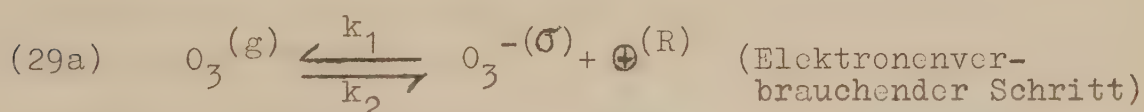


2. Desorption

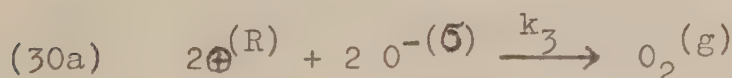


Geschwindigkeitsbestimmend ist hierbei die Desorption, deren Geschwindigkeit mit steigender Defektelektronenkonzentration zunimmt. Unabhängig hiervon wird mit Zunahme der Defektelektronenkonzentration der Chemisorptions-schritt immer langsamer, so daß die Geschwindigkeit bei hohem LiO-Gehalt schließlich dadurch bestimmt wird.

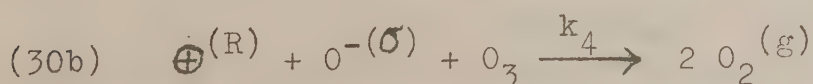
Die vorliegenden Meßergebnisse erlauben es nun, für den Ozonzerfall an Defektleitern einen ähnlichen Mechanismus anzunehmen. Der erste Schritt ist auch hier wieder die Chemisorption des Ozons an Nickeloxyd, die in zwei Teilvorgänge zerlegt werden kann.



Als unmittelbare Folgereaktion schließt sich die Desorption des chemisorbierten Sauerstoffs an, die entweder durch reine Desorption,



oder durch Abreaktion mit weiteren O_3 Molekülen vor sich geht.



Ferner kann parallel zur Desorption ein Einbau des

Sauerstoffs gemäß der Einbaugleichung



stattfinden. In diesem Fall werden die chemisorbierten Sauerstoffatome durch aus dem Gitter diffundierende Nickelionen als Gitterionen eingebaut.

Aus Gleichung 29a folgt nun für die Chemisorptionsgeschwindigkeit unter der Voraussetzung, daß der Neutralschritt unmeßbar schnell verläuft, der Teilschritt der Chemisorption also geschwindigkeitsbestimmend ist:

$$(31) \quad - \frac{dn_{O_3}}{dt} = k_1 n_{(O_3)^g} - k_2 n_{O_3^{-(\sigma)}} \cdot n_{\oplus^{(\sigma)}}$$

Dies besagt, daß bei verhältnismäßig kleiner Defektelektronenkonzentration das zweite Glied klein ist und vernachlässigt werden kann. Die Chemisorption läuft dann äußerst rasch ab.

Die Gesamtgeschwindigkeit ist also in diesem Fall durch die Desorptionsgeschwindigkeit gegeben. Für diese ergibt sich aus Gleichung 30a und 30b:

$$(32a) \quad + \frac{dn_{O_2}}{dt} = k_3 (n_{O^{-(\sigma)}}) (n_{\oplus^{(R)}})^2 \quad \text{und}$$

$$(32b) \quad + \frac{dn_{O_2}}{dt} = k_4 \cdot n_{O^{-(\sigma)}} \cdot n_{\oplus^{(R)}} \cdot n_{(O_3)^g}$$

Daraus ersieht man, daß die Desorption mit Zunahme der Störstellenkonzentration stark zunimmt. Damit ist auch eine Zunahme der Geschwindigkeit zu erwarten. Dieses stimmt mit den Meßergebnissen überein. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit Zunahme der Leitfähigkeit, also mit steigender Defektelektronenkonzentration zu und die

Aktivierungsenergie entsprechend ab.

Bei weiterem Einbau von Sauerstoff gewinnt dann das zweite Glied der Gleichung 31' an Bedeutung. Die Chemisorption wird langsamer und somit für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend. Dies zeigt besonders gut bei den vorliegenden Messungen die letzte Substanz, deren Gehalt an Nickel-III-Ionen sehr groß ist. Durch den Einbau von Sauerstoff ist hier der vorhandene "Defektelektronensumpf" sehr groß, und die Zahl der noch für eine Reaktion vorhandenen Gitterelektronen so gering, daß die Chemisorption nicht mehr rasch genug ablaufen kann; somit ist dieser Schritt bestimmend für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Die Aufnahme von Sauerstoff während der Ozonisation durch die bereits stark fehlgeordneten schwarzen Oxyde läßt erkennen, daß sich bei diesen Substanzen neben der Desorption ein Einbau des Sauerstoffs in das Gitter gemäß Gleichung 30c bemerkbar macht. Dazu ist es nun nötig, das Nickelionen aus dem Inneren des Gitters in die Randschicht diffundieren. Die Erscheinung, daß erst beim Vorhandensein einer genügend großen Anzahl von Defektelektronen diese Reaktion stattfindet, ist durch die Annahme einer Abhängigkeit der Diffusion von der Zahl der Leerstellen zu erklären. Das zeigt wiederum, daß der Transport der Nickelionen über Fehlstellen vor sich gehen muß; somit ist bei Oxyden mit hohem Gehalt an aktiven Sauerstoff die Geschwindigkeit größer als bei sauerstoffarmen Substanzen. Aus diesem Grunde nehmen die grünen und braunen Nickeloxye keinen Sauerstoff auf.

Das Abklingen des Ozonzerfalls mit der Zeit rührt bei den schwarzen Nickeloxiden zum großen Teil vom zusätzlichen Sauerstoffeinbau während der Reaktion her. Dadurch tritt eine Erhöhung der Defektelektronenzahl ein und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt somit ab, aus bereits oben angeführten Gründen. Offensichtlich spielt jedoch besonders bei den sauerstoffärmeren Produkten die

Veränderung der Oberfläche durch die Reaktion mit Ozon eine gewisse Rolle. Die Erscheinung, daß das grüne reinste Nickeloxyd ebenfalls ein Abklingen der Aktivität aufweist, ohne daß damit eine Sauerstoffaufnahme verbunden ist, läßt sich aus dem elektronischen Aufbau nicht erklären. Man muß hier wieder die Zerstörung gewisser bevorzugter Stellen, also aktiver Zentren durch die Reaktion mit Ozon annehmen.

Die Meßergebnisse bestätigen jedoch eindeutig das Vorhandensein eines Zusammenhangs zwischen katalytischer Aktivität und elektronischem Aufbau des Halbleiters.

V. Ozonzerfall an Leuchtstoffen.

Die Leuchtstoffe, also Festkörper, die als Folge einer vorherigen Bestrahlung Licht zu emittieren vermögen, zeigen in mancher Hinsicht enge Beziehung zu den Überschußhalbleitern. Dieses zeigt sich besonders dadurch, daß sowohl die für Luminophore als auch die für Halbleiter charakteristischen Eigenschaften von einer durch Gitterstörungen bedingten Fehlordnung herrühren.

Bei den Leuchterscheinungen dieser Kristallunreinheiten hat man zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz zu unterscheiden. Den Unterschied zwischen beiden Erscheinungen hat man früher in der Dauer der Lichtemission gesehen und mit Fluoreszenz die Lichtemission unmittelbar nach Absorption der anregenden Strahlung bezeichnet, mit Phosphoreszenz dagegen das über längere Zeit sich erstreckende Nachleuchten gleicher oder verschiedener Wellenlängen. Dagegen unterscheidet man die beiden Erscheinungen heute nach ihrem Mechanismus. Erfolgt der durch Lichtemission bewirkte Elektronensprung direkt von dem durch Strahlungsabsorption erreichten angeregten Energiezustand aus, so spricht man von Fluoreszenz. Geht das durch Absorption angeregte bzw. abgetrennte Elektron aber zwischen dem Absorptions- und Emissionsakt in einen anderen metastabilen Zustand über, aus dem es dann nach

mehr oder weniger langer Zeit in den Ausgangszustand für den Emissionssprung gelangt, so spricht man von Phosphoreszenz. Soweit man bisher unterrichtet ist, zeigen ideale reine Kristalle keine Phosphoreszenz, und auch Fluoreszenz reiner idealer Kristalle ist bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden, wenn sie auch bei tiefer Temperatur nicht auszuschließen ist.

Alle einwandfreien Leuchtstoffe bestehen also aus einem Grundstoff mit eingelagerten Fremdatomen als "Aktivieratome" oder Leuchtzentren. Als Aktivieratom brauchen nicht immer Fremdatome zu wirken, auch ein Überschuß an gittereigenen Kationen, zum Beispiel Zn-Atome im ZnS-Gitter können als Aktivator wirken. Daraus ergibt sich am deutlichsten die enge Beziehung zwischen Phosphoreszenz und Überschußhalbleitung.

Während jedoch im Falle der Halbleiter eine Steigerung der halbleitenden Eigenschaften mit zunehmendem Fremdatomanteil zu bemerken ist, ergibt bei Leuchtstoffen die geringste Aktivatorkonzentration oft die maximale Ausbeute.

Die Aktivatoratome können je nach Lage des Falles auf Zwischengitterplätzen sitzen, wie zum Beispiel Cu oder Ag in ZnS, sie können aber auch reguläre Gitterbausteine ersetzen, wie zum Beispiel Mn in ZnS. Im letzten Fall spricht man von Substitutionsphosphoren. Während erfahrungsgemäß im ersten Falle Aktivatorkonzentrationen zwischen 10^{-6} und 10^{-4} die größte Phosphoreszenz ergeben, liegt das Optimum bei Substitutionsphosphoren mit etwa 10^{-2} viel höher. Zu hohe Konzentrationen oder Schwermetallverunreinigungen vermindern die Eigenstrahlung stark.

Energetisch betrachtet läßt sich der Mechanismus der Lumineszenz in seinen Grundzügen mit wenigen Worten wie folgt beschreiben. Durch Lichtabsorption gelangt ein Elektron, im allgemeinen ein solches aus dem Valenzelektronenband des Grundgitters, in das normaler

Weise unbesetzte Leitfähigkeitsband. Im Falle der Fluoreszenz geht das Elektron unter Lichtemission in den Grundzustand zurück. Bei der Phosphoreszenz vagabundiert es im Leitfähigkeitsband umher, bis es von einer Elektronenfalle eingefangen wird und schließlich zu einem Aktivatoratom bzw. -ion gelangt und hier seine bei der Strahlungsabsorption gewonnene Energie oder wenigstens deren größten Teil unter Lichtemission abgibt.

Durch Untersuchung des Ozonzerfalls an fluoreszierenden Stoffen soll nun geprüft werden, inwieweit durch Belichtung eine Änderung der katalytischen Aktivität herbeigeführt werden kann.

Bei der Versuchsanordnung ist nun besonders die Tatsache zu berücksichtigen, daß Ozon schon allein durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht zersetzt wird. Es kann jedoch nur der Teil des Spektrums wirken, der auch vom Ozon absorbiert wird. Nach Untersuchungen von KRÜGER und MOELLER (36), HARTLY und MEYER (37) folgt für die Absorption des O_3 im UV, daß das Maximum der Absorption zwischen 250 und 266 $m\mu$ liegt. Die Absorption sinkt anschließend nach beiden Seiten hin rasch ab. Die desozonisierend wirkende Strahlung liegt so nach Messung von WARBURG (38) zwischen 185 und 300 $m\mu$, das Maximum der Zersetzung ist bei Einstrahlung von Licht, dessen Wellenlänge 256 $m\mu$ beträgt, zu erwarten.

Ferner sollte geprüft werden, ob die Phosphore während der Ozonkatalyse lumineszieren. Bei der Chemilumineszenz handelt es sich um eine allaktine Strahlung, die bei Anregung von Molekülen und Atomen durch eine chemische Reaktion auftritt. Besonders bei Oxydationsreaktionen ist diese Art der Strahlung oft zu beobachten. Es ist also nicht verwunderlich, daß bei Einwirken von Ozon, vor allem auf organische Substanzen, diese Leuchterscheinung auftritt. So ist schon lange bekannt, daß Leinen, Watte, Terpentinöl und Stearinsäure, in Ozon gebracht, leuchten. Interessant ist, daß auch bei rein thermischem Ozonzerfall

ein Leuchten auftritt. Dabei handelt es sich nicht um eine Temperaturstrahlung. Durch Zuführen der Wärme wird lediglich die Zerfallsgeschwindigkeit erhöht (39). TRAUTZ (40) stellte bei seinen Untersuchungen fest, daß nur bei Anwesenheit von Fremdgasen das Leuchten des sich thermisch zersetzenden Ozons auftritt. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, stellte SCHENCK (11) auch bei Einwirken von Ozon auf eine Sidotblende ein solches Leuchten fest.

1. Versuchsanordnung und Meßmethoden.

Für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Ozonzerfalls an belichteten und unbelichteten Luminophoren gelangte die in Figur 28 wiedergegebene Apparatur zur Anwendung. Das Reaktionsgefäß R bestand aus einem 7 cm langen Jenaer-Glasrohr vom Durchmesser 10 mm, an dessen einem Ende eine Quarzplatte P mit Bleiglätte-Glyzerin-Kitt befestigt war. Mit Picein wurde die Kittstelle abgedichtet. Das Rohr A₁ diente zur Abführung des Gasgemisches. Das andere Ende war durch einen Schliff (NS 14,5) mit dem Glasaufsatz S verbunden. Das in S eingeschmolzene Glasrohr G diente der Aufnahme eines Kupfer-Konstantan-Thermoelements für die Temperaturmessung. Der Ansatzstutzen A₂ am Schliffaufsatz S war durch einen Schliff mit der Ozonapparatur verbunden. Das Reaktionsgefäß befand sich zur Durchführung der Messung in einem elektrischen Widerstandsofen W (200 Watt). Als Lichtquelle zur Anregung der Leuchtstoffe diente die Quecksilber-Schwarzkolbenlampe Q, die in 10 cm Abstand von der Planplatte aufgestellt war. Die Wellenlänge des von der Lampe ausgestrahlten Lichtes ($\lambda = 360 \text{ m}\mu$) liegt bereits in einem Bereich, wo mit keiner Absorption durch Ozon und somit mit keiner homogenen Zersetzung zu rechnen ist. Außerdem wurde durch Untersuchung des homogenen Ozonzerfalls, im Dunkeln und unter Bestrahlung, experimentell der Einfluß der Strahlung der Lampe auf die Desozonisation geprüft.

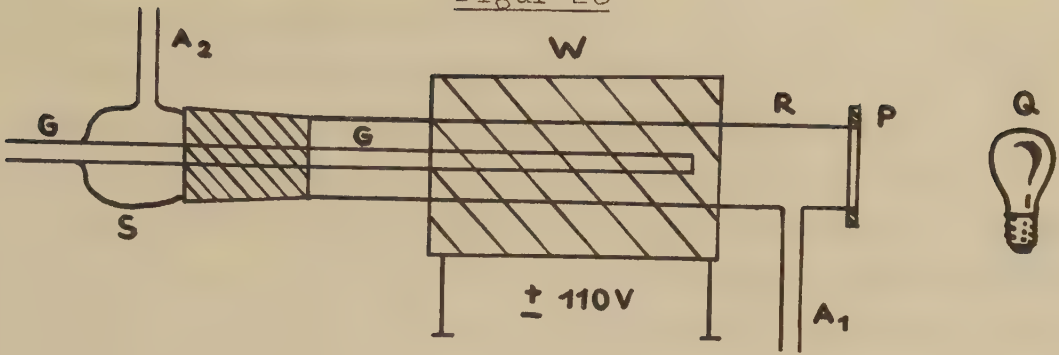
Die Ausführung der Versuche erfolgte in der Weise, daß

jeweils bei ein und derselben Temperatur, einmal ohne und einmal bei Bestrahlung, die Bestimmung durchgeführt wurde. Vor Beginn einer Versuchsreihe wurde nach Einfüllen des jeweiligen Katalysators 2 - 3 Stunden zunächst Sauerstoff allein, dann das Ozonsauerstoffgemisch durchgeleitet. Erst anschließend wurde mit den Messungen begonnen. Nachdem der Katalysator die nächsthöhere Temperatur erreicht hatte, wurde stets noch 1/2 Stunde gewartet, bis die nächste Messung zur Ausführung gelangte.

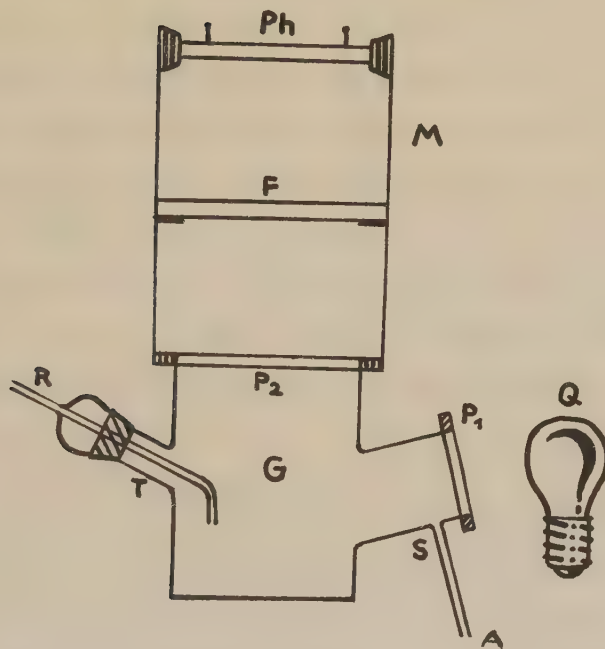
Zur Prüfung, inwieweit die katalytische Zerfallsreaktion mit einem Abklingen der Fluoreszenz verknüpft ist, diente die in Figur 29 abgebildete Apparatur. Das Reaktionsgefäß G hatte einen Durchmesser von 4 cm und eine Höhe von 7 cm. Die entsprechenden Ausmaße des seitlich angebrachten Stutzens S betrugen $l = 4$ cm, $d = 3$ cm. Am Ende war mit Bleiglätte-Glyzerin-Kitt eine Quarzplatte P_1 befestigt. Das angesetzte Glasrohr A war zur Abführung des Gasgemisches bestimmt. Der Tubus T des Gefäßes diente zum Einfüllen der Substanz und war während der Reaktion durch einen Schliff mit dem Einleitungsrohr R verbunden. Das obere Ende des Reaktionsgefäßes wurde mit einer Planplatte P_2 aus Geräteglas bedeckt. Die Befestigung erfolgte auch hier mit Bleiglätte-Glyzerin-Kitt und Picein als Dichtungsmittel. Auf diesem Planfenster wurde durch Federn ein Messingstutzen M befestigt. In diesem war 5 cm von dem Gefäß entfernt ein Filter F (durchlässig ab $\lambda = 370 \text{ m}\mu$) zur Beseitigung der Erregerstrahlung eingebaut. Zur Messung der Fluoreszenzstrahlung diente das am Ende des 10 cm langen Messingstutzens angebrachte Selen-Photoelement Ph (mit Quarzfenster). Dieses war mit einem Spiegelgalvanometer der Firma Ruhstrat ($c_1 = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ A}$) als Meßinstrument verbunden. Eine Eichung der Meßanordnung war nicht nötig, da in unserem Falle nur die Differenzwerte der Fluoreszenzintensitäten von Interesse waren.

Die Durchführung dieser Messungen erfolgte in der Weise, daß nach Einfüllen des jeweiligen Leuchtstoffes

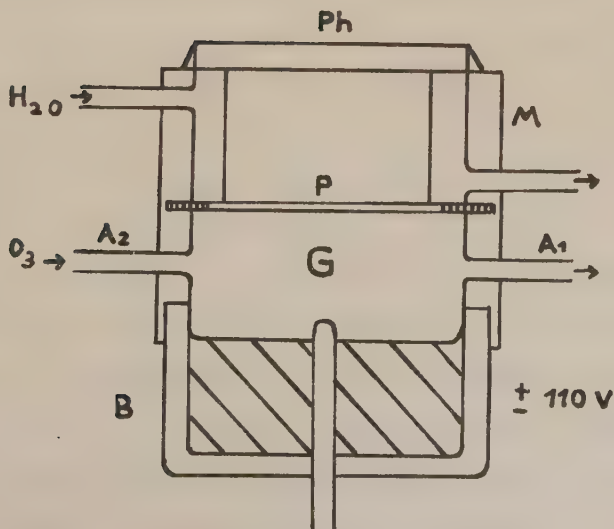
Figur 28



Figur 29



Figur 30



2 Stunden Sauerstoff durchgeleitet und die durch Belichtung auftretende Resonanzstrahlung beobachtet wurde. Anschließend wurde mit der Ozoneerzeugung begonnen und sofort durch Messung der Ozonkonzentration hinter und vor dem Reaktionsgefäß der prozentuale Ozonzerfall bestimmt. Außerdem wurde wiederum der Galvanometeraussschlag gemessen. Aus dem für reinen Sauerstoff erhaltenen Ausschlag und dem bei der Ozonisation ergab sich das Abklingen der Fluoreszenzstrahlung. Durch mehrmaliges Messen des Ozonzerfalls und der entsprechenden Resonanzstrahlung des Leuchtstoffes während einer meist 24 Stunden dauernden Ozoneinwirkung konnte das zeitliche Verhalten der Luminophore im Ozon festgestellt werden.

Die Untersuchungen der Chemilumineszenzerscheinungen konnten mit Hilfe der in Figur 30 gegebenen Apparatur durchgeführt werden. Das Reaktionsgefäß G hatte einen Durchmesser von 4,5 cm. Zur Zu- und Ableitung des ozonhaltigen Gasgemisches dienten die beiden seitlich angeschmolzenen Glasrohre A_1 und A_2 . Im Boden des Gefäßes war eine Vertiefung angebracht, die zur Aufnahme des Thermoelements bestimmt war. Den Abschluß des Gefäßes bildete hier eine Planplatte aus Quarz P, die wiederum mit Bleiglätte-Glyzerin-Kitt auf dem Gefäß befestigt war. Das Reaktionsgefäß stand in einem mit Gips und Asbest ausgekleideten Aluminiumblock B, der mittels einer Heizspirale auf die gewünschte Temperatur gebracht werden konnte. Zur Vermeidung einer übermäßigen Erwärmung der Kittstellen und der die Photozelle (Ph) umgebenden Luft befand sich auf den Kittstellen ein doppelwandiger Messingstutzen M, durch den ständig Leitungswasser strömte. Das Warmwerden der Kittung konnte nämlich Undichtigkeiten bedingen. Außerdem bestand die Gefahr, daß Temperaturschwankungen die Messungen mit der Selenzelle stark beeinflussen. Mit den Messungen wurde nach 2-stündigem Durchspülen des Reaktionsgefäßes mit O_2 bzw. O_2/O_3 -Gemisch begonnen. Neben dem Ozonzerfall wurde jeweils sowohl visuell als auch mit Hilfe des

auf dem Messingstutzen befestigten Selen-Photoelements auf etwaige Lumineszenzerscheinungen geprüft.

Bei allen Untersuchungen wurde durch sorgfältiges Abdichten der Reaktionsgefäße und durch teilweises Arbeiten bei völliger Dunkelheit darauf geachtet, daß durch Streustrahlung keine Fehler hervorgerufen werden.

2. Auswertverfahren.

Auch hier mußte, wie schon im Falle der Nickeloxycide, auf die Anwendung gepreßter Proben verzichtet werden, da zu befürchten war, daß durch starkes Pressen Veränderungen bei den einzelnen Luminophoren hervorgerufen werden, wodurch eine Änderung der Eigenstrahlung zu erwarten ist.

Es konnten also auch hier keine absoluten Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden. Durch Konstanthaltung der äußeren Bedingungen wurden auch bei diesen Versuchen bedingt vergleichbare relative Geschwindigkeiten, gemäß der Gleichung 1 erhalten.

Alle Messungen wurden auch nach Gleichung 25 auf die Aktivierungsenergie ausgewertet. Die Einzelheiten der Auswertung und die Fehlergrenzen der Messungen wurden bereits bei den Untersuchungen am Nickeloxyd beschrieben.

3. Meßergebnisse.

Homogener Ozonzerfall.

Diese Untersuchungen dienten dazu, den Anteil der homogenen Reaktion bei den anschließenden Untersuchungen des katalytischen Zerfalls an Luminophoren, die wegen der geringen Aktivität der Substanzen bei hohen Temperaturen durchgeführt werden mußten, festzustellen. Ferner sollte dieser Versuch den Beweis erbringen, daß durch Bestrahlung des leeren Gefäßes unter den Versuchsbedingungen keine photolytische Desozonisation stattfindet.

Figur 31 zeigt die Temperaturabhängigkeit des homogenen Ozonzerfalls im Dunkeln und bei Belichtung. Daraus ist eindeutig zu ersehen, daß durch Bestrahlung des Ozons

mit Licht der bei diesen Versuchen verwendeten Wellenlänge keine Ozonzersetzung eintritt.

zu Figur 31

dunkel		belichtet	
T°C	%Zerfall	T°C	%Zerfall
20	0	20	0
40	0	40	0
80	0	80	0
100	0	100	0
124	18,6	124	18,2
176	91,5	176	92,0
159	86,9	159	85,8

Eine Auswertung der Messungen auf die Aktivierungsenergie ist nicht möglich, da sich die Verweilzeit unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht definieren läßt.

Im weiteren wurde geprüft, ob der thermische Ozonzerfall mit einem Leuchten verbunden ist. In Übereinstimmung mit den Befunden von TRAUTZ (40) liefert Ozon aus Elektrolytsauerstoff bis 250°C kein Leuchten. Durch geringste Spuren von organischen Substanzen wurde ein Leuchten hervorgerufen, das ab 195°C beobachtet werden konnte. Es genügten bereits die beim Fetten der Hähne und Schliffe mit Vaseline in die Apparatur gelangenden Spuren, um das Leuchten hervorzurufen. Diese Lumineszenzerscheinung ist so schwach, daß sie erst nach 20 Minuten Dunkeladaption des Auges festgestellt werden kann. Eine Messung des Leuchtens mit Hilfe des Photoelements war nicht möglich. Durch Steigerung der Temperatur wird das Leuchten etwas stärker, ist aber wesentlich schwächer als das Leuchten, das bei der Ozonerzeugung in den Entladungsröhren auftritt. Auch Fremdgase wie N₂ und CO vermögen eine geringe Steigerung der Intensität hervorzurufen. Weder durch Zusätze noch durch Anwendung von Temperaturen bis 300°C konnte eine mit der Photozelle meßbare Intensität erzielt werden.

Ozonzerfall an Zinksulfid/Mn.

Darstellung: 20 g reinstes Zinkchlorid wurde in 50 ccm Leitfähigkeitswasser gelöst. Nach Erwärmen auf 70°C wurde ein schneller Schwefelwasserstoffstrom durchgeleitet. Die Lösung blieb über Nacht unter H₂S stehen. Am anderen Tage wurde das Zinksulfid abfiltriert und im Trockenschrank bei 120°C getrocknet.

Zur Aktivierung wurden 10 g Zinksulfid; 0,5 g Calciumfluorid und 0,5 g Kaliumchlorid im Achatmörser innigst verrieben. Anschließend wurde tropfenweise das im Wasser gelöste Mangannitrat (0,02 g Mn enthaltend) zugefügt. Nach abermaligen festem Verreiben wurde das Gemisch 30 Minuten im elektrischen Ofen bei 1100°C geglüht.

Auf ein Auswaschen der Flußmittel wurde in diesem Fall verzichtet.

Es handelt sich bei dem so gewonnenen Produkt um einen schwachen, goldgelb leuchtenden Luminophor.

Die Messungen der Temperaturabhängigkeit sind in Figur 32 und die Auswertung auf die Aktivierungsenergie in Figur 33 wiedergegeben.

zu Figur 32

T°C	%Zerfall
57	0
108	6,5
114	14,6
121	25,1
133	59,2

zu Figur 33

a) dunkel

k _{rel}	log 10k	1/T.10 ⁻³
-	-	-
0,034	-0,45	2,62
0,083	-0,08	2,58
0,183	0,26	2,54
0,900	0,99	2,46

Neigungswinkel $\text{tg } \alpha = -7,14$

Aktivierungsenergie

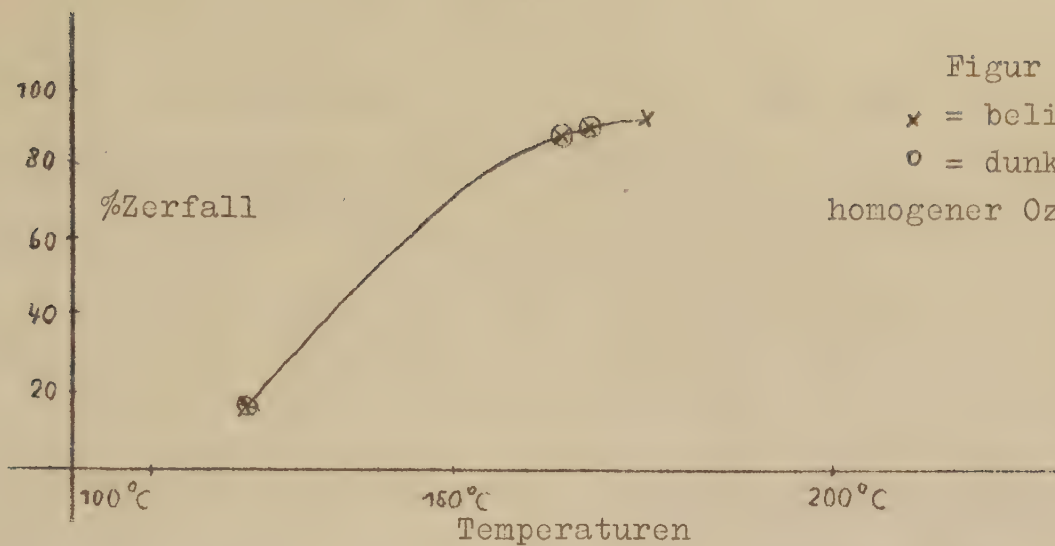
$q = 32,6 \text{ kcal/mol}$

Figur 31

x = belichtet

o = dunkel

homogener Ozonzerfall

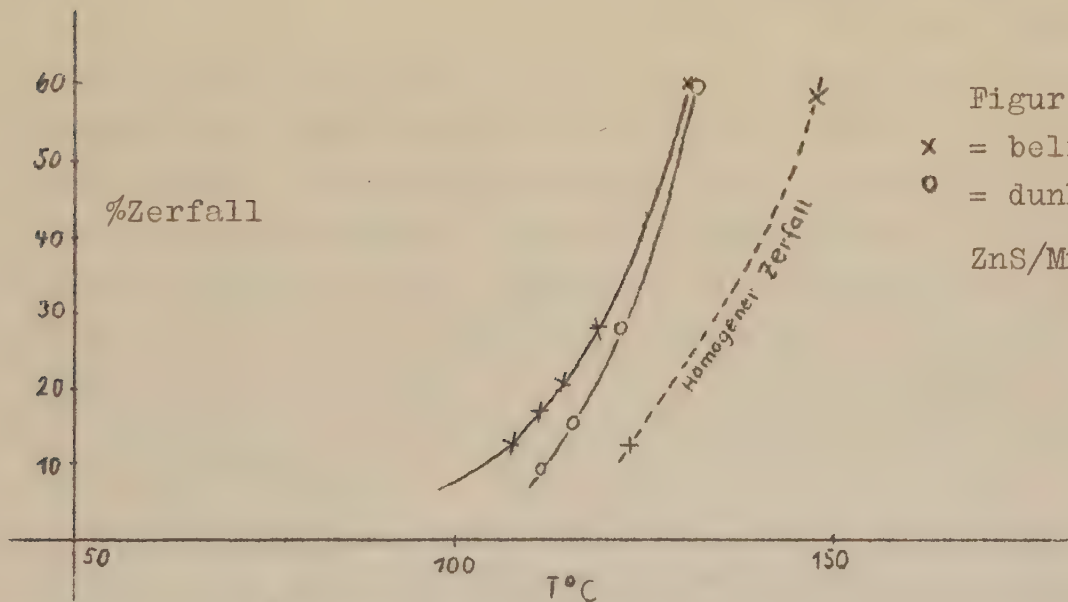


Figur 32

x = belichtet

o = dunkel

ZnS/Mn

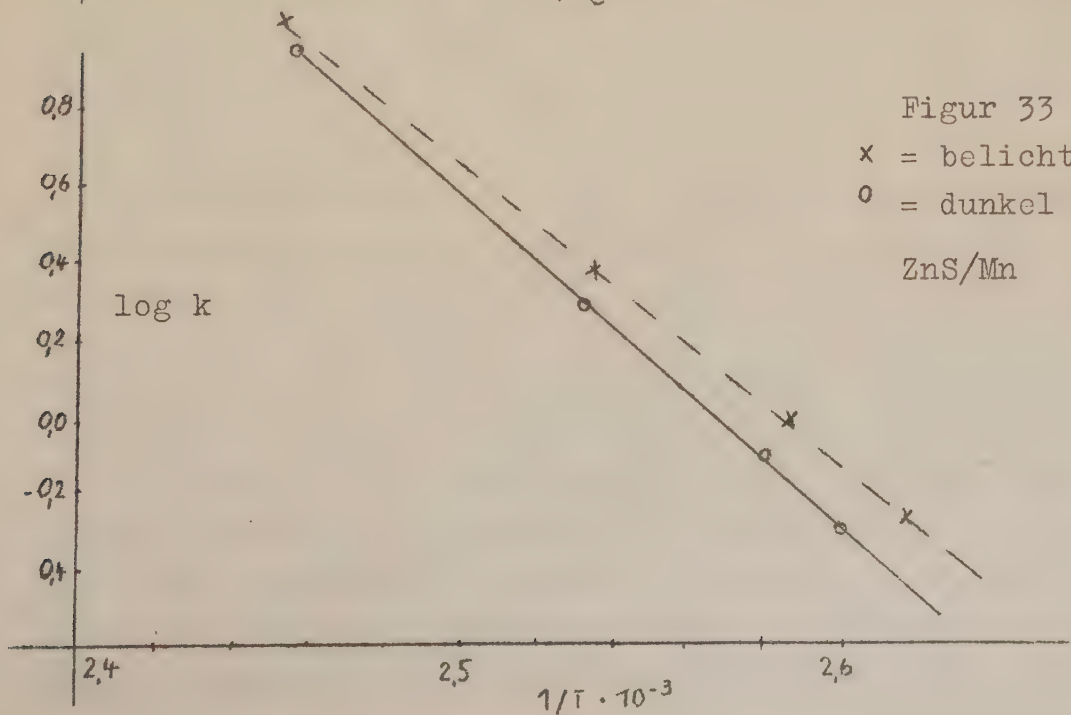


Figur 33

x = belichtet

o = dunkel

ZnS/Mn



zu Figur 32

zu Figur 33

b) belichtet

T°C	%Zerfall
57	0
108	14,1
114	20,5
121	25,8
133	60,0

k _{rel}	log 10k	1/T.10 ⁻³
-	-	-
0,093	-0,03	2,62
0,107	0,03	2,59
0,214	0,33	2,54
1,000	1,00	2,46

Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = -6,34$

Aktivierungsenergie

$q = 29,1 \text{ kcal/mol}$

Wie man daraus ersieht katalysiert Zinksulfid den Ozonzerfall bei Zimmertemperatur weder im Dunkeln, noch bei Belichtung. Aus diesem Grund erübrigt sich bei dieser Substanz eine Prüfung auf zeitliche Abhängigkeit der Zerfallsreaktion. Bei der Bewertung der Meßergebnisse ist hier die Berücksichtigung des homogenen Anteils am Gesamtzerfall wichtig (Figur 32). Eine Sulfatbestimmung ergab, wie erwartet, bei ozonisiertem Zinksulfid keine Erhöhung des Sulfatgehalts.

Eine Chemilumineszenz konnte bis 200°C nicht beobachtet werden. Bei weiterer Steigerung der Temperatur war auch hier ein äußerst schwaches Leuchten zu erkennen. Die Farbe entspricht der bei der stillen elektrischen Entladung auftretenden Leuchterscheinung.

Anschließend wurde bei 30°C folgender Versuch gemacht, der zur Aufklärung des von SCHENCK (11) beobachteten Leuchtens des Ozons an einer Sidotblende beitragen soll. Dazu wurde etwas weißes Papier zur Hälfte mit Zinksulfid/Mn bedeckt und in das Reaktionsgefäß gegeben. Nach Beginn der Ozonisation trat sofort ein schwaches Leuchten auf, das aber offensichtlich von Einwirkung des Ozons auf das Papier herrührt, da auch der nicht mit Zinksulfid behandelte Teil leuchtete. Außerdem entsprach die Farbe dieser Strahlung nicht der Eigenstrahlung des Zinksulfids. Aus diesen Versuchen ergibt sich eindeutig, daß Ozon einen

Zinksulfid-Luminophor nicht zum Leuchten anregen kann.

Ozonzerfall an Calciumsulfid/Mn.

Darstellung: 17 g Calciumoxyd (Merck, p.a.) wurden in einer Reibschale mit 11,6 g Schwefelblüte fest verrieben und anschließend im bedeckten Quarztiegel auf schwache Rotglut erhitzt. Hierbei bildete sich das reine Calciumsulfid.

Zur Aktivierung wurden 10 g Calciumsulfid mit 0,5 g Natriumsulfat und 0,3 g Calciumfluorid in einem Achatmörser fest verrieben. Dann wurde tropfenweise das in etwas Wasser gelöste Mangannitrat zugefügt (0,05 g Mn enthaltend) und nochmal alles fest verrieben. Das Glühen der Substanz erfolgte im elektrischen Ofen bei 900°C . Nach 20 Minuten wurde der nun gebildete Leuchtstoff aus dem Ofen genommen und schnell unterkühlt. Das erhaltene Produkt wurde mit einem Spatel aus dem Quarztiegel entfernt. Auch hier wurde auf das Herauslösen der Schmelzmittel verzichtet. Von einer Zerkleinerung im Mörser wurde wegen der Gefahr, daß dadurch die Leuchtzentren teilweise zerstört werden, abgesehen. Es handelt sich bei dieser grauen Substanz um einen gelb leuchtenden Luminophor.

Die Temperaturabhängigkeit des Ozonzerfalls an diesem Leuchtstoff zeigt Figur 34, die Auswertung auf die Aktivierungsenergie gibt Figur 35.

zu Figur 34

zu Figur 35

a) dunkel

$T^{\circ}\text{C}$	%Zerfall
46,0	7,7
55,0	11,1
77,0	27,0
119,0	68,2
168,0	88,3

k_{rel}	$\log 10k$	$1/T \cdot 10^{-3}$
0,052	-0,27	3,13
0,109	0,01	2,96
0,158	0,20	2,85
0,563	0,75	2,52
2,023	1,30	2,26

Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = -1,76$

Aktivierungsenergie

$q = 8,0 \text{ kcal/mol}$

zu Figur 34

zu Figur 35

b) belichtet

T°C	%Zerfall
19,0	4,4
46,0	10,0
72,0	29,6
108,0	66,1
168,0	90,5

k _{rel}	log 10k	1/T.10 ⁻³
0,02	-0,531	3,42
0,07	-0,133	3,11
0,24	0,396	2,98
0,87	0,942	2,55
2,18	1,339	2,26

Neigungswinkel $\text{tg} \alpha = -1,69$

Aktivierungsenergie

$q = 7,7 \text{ kcal/Mol}$

Im weiteren wurde in diesem Falle die zeitliche Änderung des Ozonzerfalls und der Eigenstrahlung untersucht. In Tabelle 10 sind die Meßwerte, eines 20-stündigen Versuches wiedergegeben.

Tabelle 10

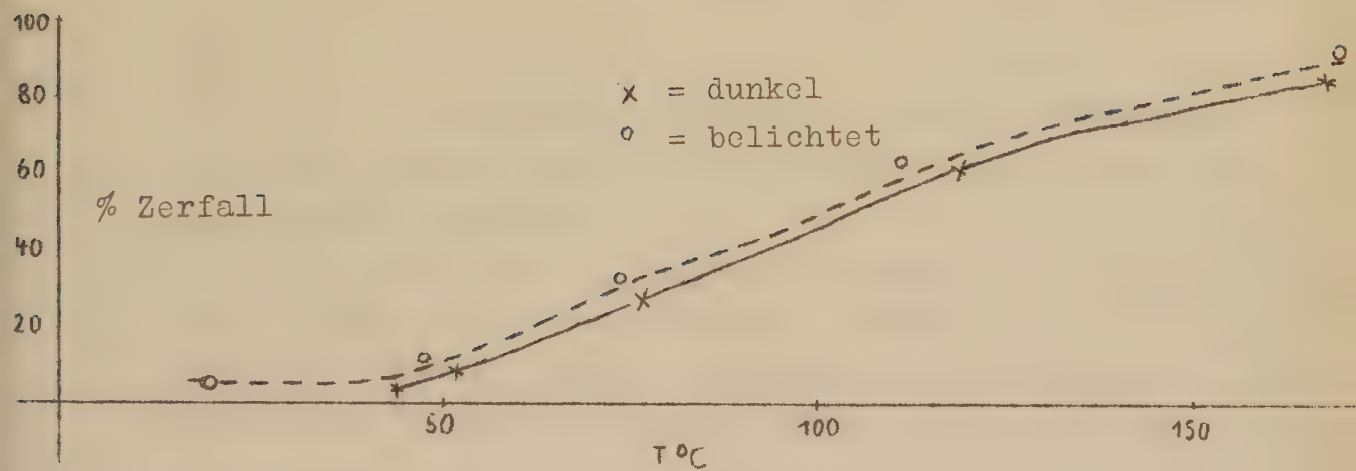
Zeitdauer (Std.)	0	0,1	5,0	8,0	10	15	20	20 ^x	-
Zerfall (%)	-	4,2	4,9	5,3	4,1	4,8	4,0	0	-
Galvanom. Ausschlag (mm)	47	42,5	42,5	43,0	42,5	42,7	42,5	-	47

^xVergleichsmessung ohne Belichtung

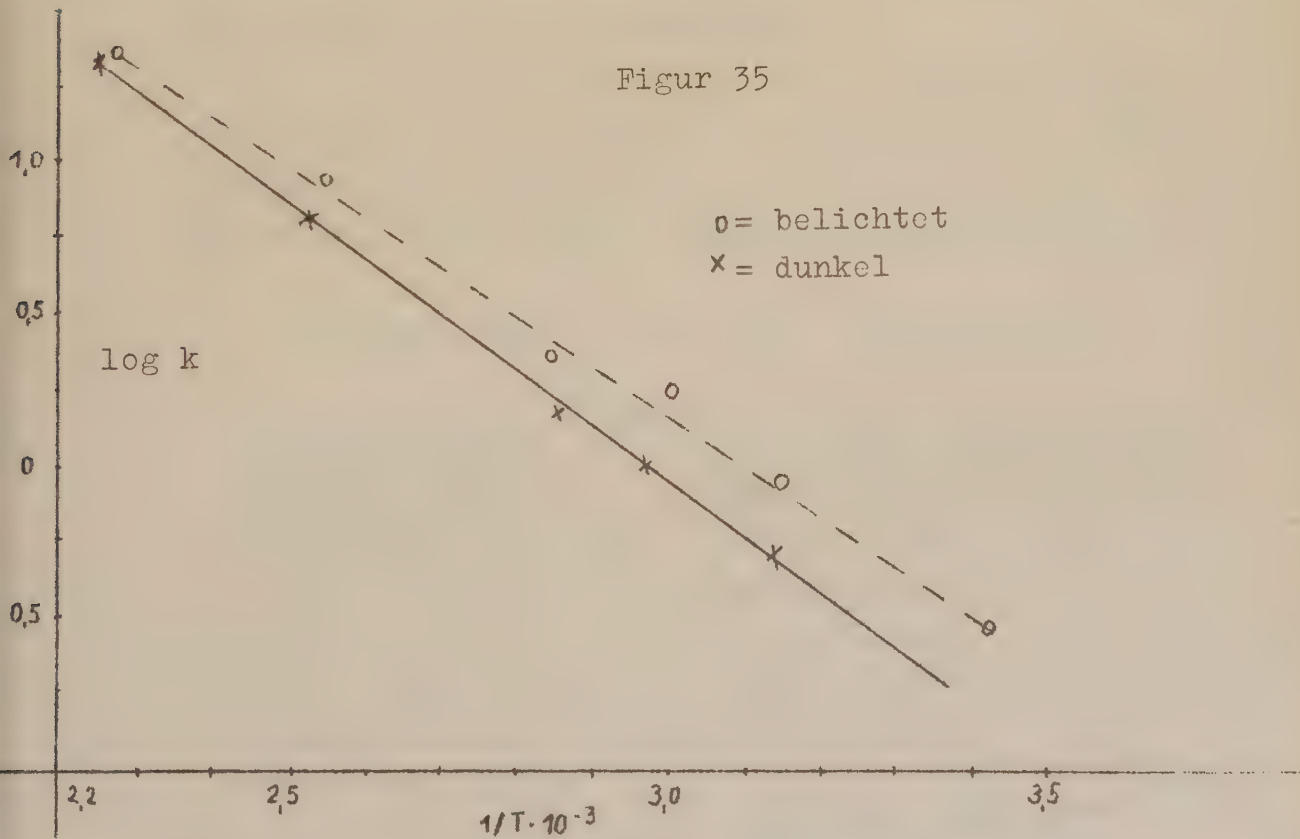
Der erste und letzte Wert in der Tabelle geben die Eigenstrahlung ohne Reaktion wieder. Man sieht daraus, daß durch Belichtung des Luminophors die Aktivierungsenergie etwas gesenkt wird. Die Steigerung des Ozonzerfalls ist mit einem Absinken der Fluoreszenz verbunden.

Die Prüfung auf Chemilumineszenzerscheinungen verlief auch hier negativ. Bei Versuchstemperaturen von 206°C konnte bei Beachtung peinlichster Sauberkeit der Gefäße

Figur 34



Figur 35



keine Lumineszenz beobachtet werden. Bei Gegenwart von organischen Stoffen trat auch hier bereits ab 190°C ein äußerst schwaches Leuchten auf. Mit steigender Temperatur nimmt diese grünliche Leuchterscheinung etwas zu. Jedoch selbst bei 250°C ist eine längere Dunkeladaption des Auges nötig, um das Leuchten überhaupt wahrnehmen zu können. Das Selen-Photoelement sprach nicht an. Versuche mit verschiedenen organischen Substanzen zeigten stets das gleiche Ergebnis. Eine Änderung der Farbe ist damit nicht verbunden.

Im weiteren soll nun von Untersuchungen an technischen Leuchtstoffen, die alle mit Mangan aktiviert sind, berichtet werden. Für die Überlassung dieser Proben möchte ich Fräulein Schlee an dieser Stelle danken.

Ozonzerfall an Bariumsilikat/Mn.

Wie aus Figur 36 zu ersehen ist, handelt es sich in diesem Fall um eine Substanz, die bereits bei Zimmertemperatur ein guter Desozonisationskatalysator ist. Die Auswertung auf die Aktivierungsenergie zeigt Figur 37.

zu Figur 36

zu Figur 37

a) dunkel

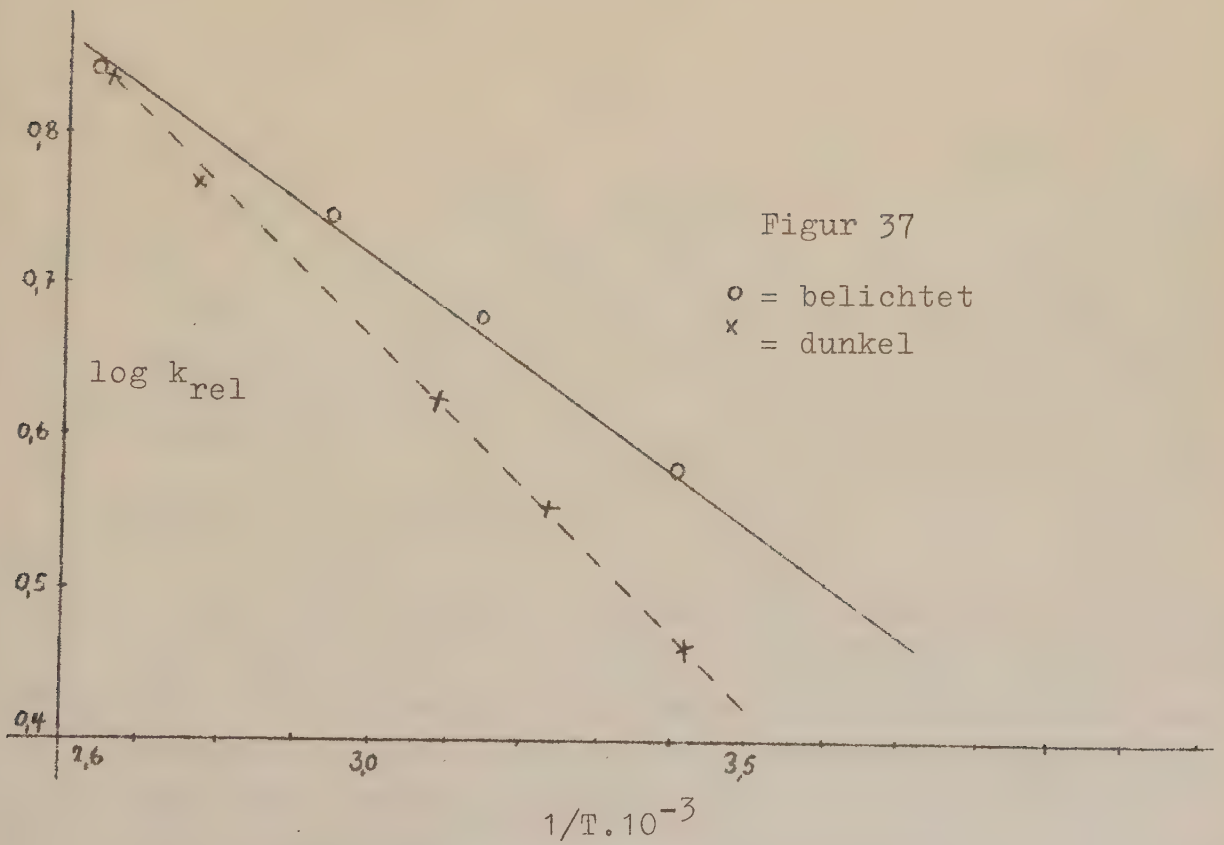
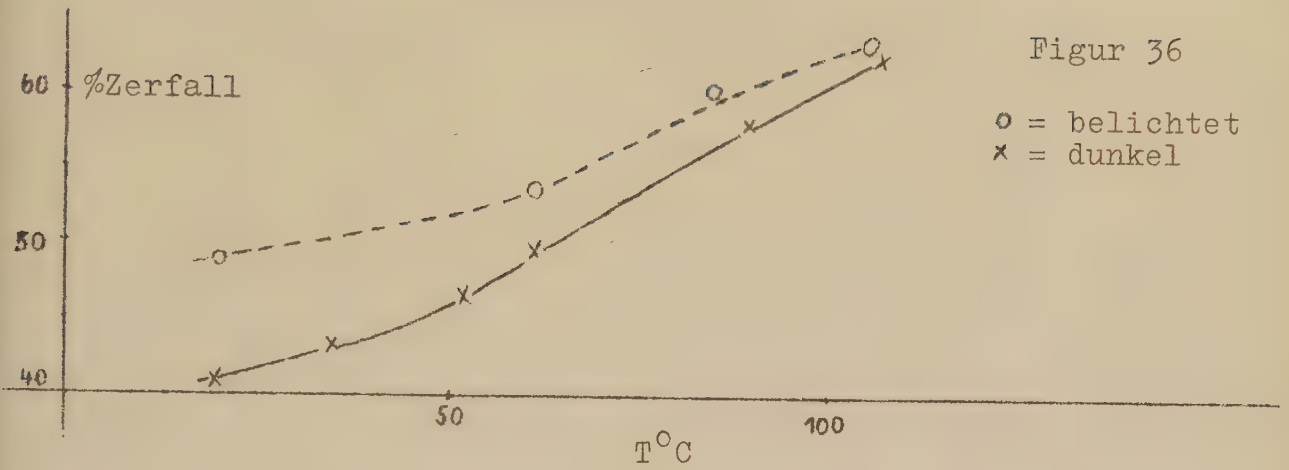
$T^{\circ}\text{C}$	%Zerfall
20	41,7
35	43,5
51	46,8
87	58,8
105	61,8

k_{rel}	$\log 10k$	$1/T \cdot 10^{-3}$
0,28	0,460	3,41
0,34	0,542	3,25
0,42	0,627	3,08
0,59	0,769	2,78
0,68	0,835	2,66

Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = -0,49$

Aktivierungsenergie

$q = 1,6 \text{ kcal/mol}$



zu Figur 36

zu Figur 37

b) belichtet

T°C	%Zerfall
21	48,2
47	56,0
59	59,2
84	60,5
105	63,5

k _{rel}	log 10k	1/T.10 ⁻³
0,37	0,578	3,42
0,49	0,692	3,19
0,48	0,728	2,96
0,62	0,790	2,80
0,69	0,840	2,64

Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = -0,346$

Aktivierungsenergie

$q = 1,5 \text{ kcal/Mol}$

Auch hier wurde wiederum geprüft, ob ein zeitliches Abklingen der Reaktion festzustellen ist. In Tabelle 11 sind die Meßwerte enthalten.

Tabelle 11

Zeitdauer (Std.)	0	0,5	2,0	5,0	10	15	20	20 ^x	-
Zerfall (%)	-	17,5	18,3	18,0	17,6	18,0	17,5	7,5	-
Galvanom. Ausschlag (mm)	58	48	49	49	48,5	48	49	-	58

^xVergleichsmessung ohne Belichtung

Auch hier zeigt sich keine Änderung mit der Zeit. Sofort nach Beginn der Reaktion geht die Fluoreszenz zurück und bleibt während der gesamten Reaktionsdauer auf dem erreichten Wert. Hört man mit der Ozonbehandlung auf, so wird der ursprüngliche Wert der Intensität erreicht.

Die Untersuchungen auf Chemilumineszenz verliefen auch hier negativ.

Ozonzerfall an Calciumsilikat.

Von dieser Substanz wurde nur die Temperaturabhängigkeit der katalytischen Zerfallsreaktion bestimmt. In Figur 38 sind wieder die Werte des Zerfalls, in Abhängigkeit von der Temperatur gegeben. Die Auswertung auf die Aktivierungsenergie ist aus Figur 39 zu ersehen.

zu Figur 38

zu Figur 39

a) dunkel

T°C	%Zerfall
16	0
40	1,5
102	6,2
116	13,5
145	17,9

k _{rel}	log 10k	1/T.10 ⁻³
-	-	-
0,05	-0,280	3,20
0,03	0,520	2,61
0,06	0,808	2,57
0,12	1,091	2,19

Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = -1,71$

Aktivierungsenergie

$q = 7,8 \text{ kcal/Mol}$

b) belichtet

T°C	%Zerfall
16	2,8
43	5,7
72	12,0
116	18,0
144	24,0

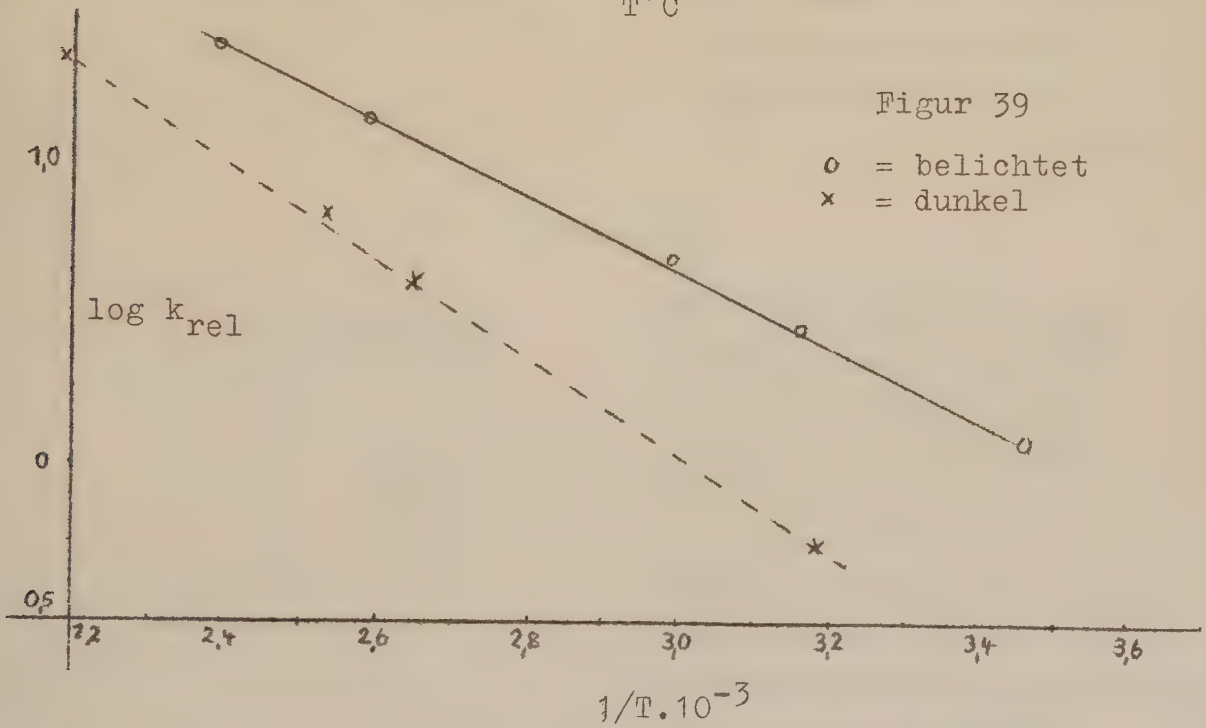
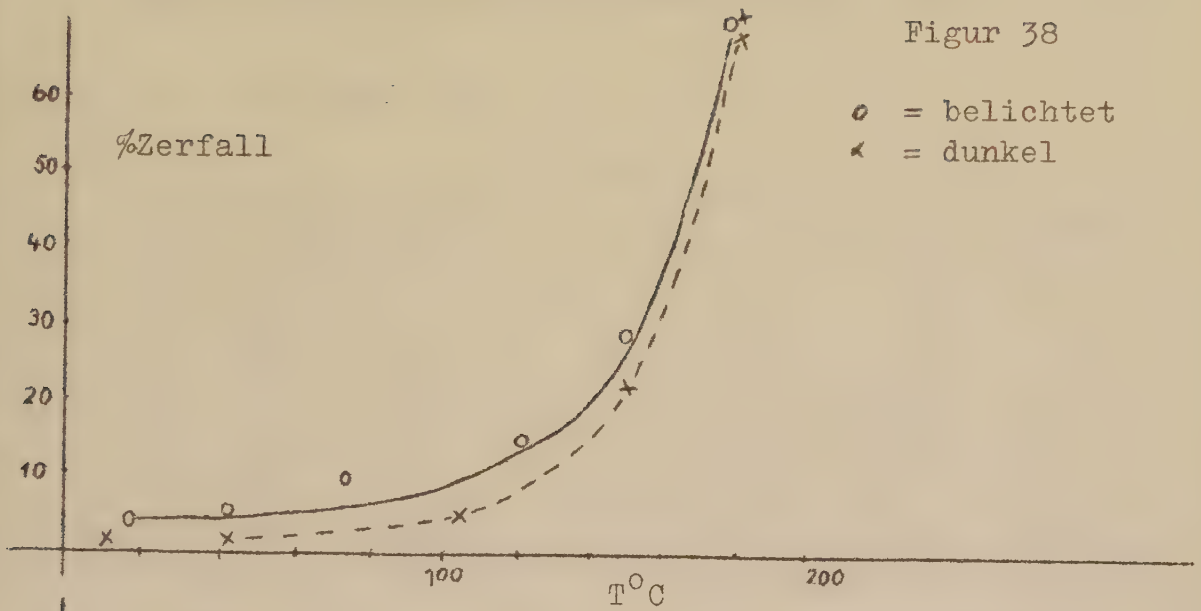
k _{rel}	log 10k	1/T.10 ⁻³
0,01	0,107	3,40
0,02	0,403	3,17
0,05	0,750	2,89
0,13	1,150	2,57
0,26	1,415	2,39

Neigungswinkel $\text{tg}\alpha = -1,24$

Aktivierungsenergie

$q = 5,6 \text{ kcal/Mol}$

Die Prüfung auf Chemilumineszenzerscheinungen verlief negativ.



Ozonzerfall an Magnesiumarsenat.

Die Temperaturabhängigkeit der Desozonisation an diesem gelben Luminophor ist aus Figur 40 zu ersehen. Die Auswertung auf die Aktivierungsenergie erfolgt in Figur 41.

zu Figur 40

zu Figur 41

a) dunkel

T°C	%Zerfall
16	0
48,5	0
76	8,6
91,5	8,9
126	18,2
140	31,0

k _{rel}	log 10k	1/T.10 ⁻³
-	-	-
-	-	-
0,01	0,233	2,86
0,04	0,708	2,66
0,08	0,941	2,51
0,16	1,217	2,42

Neigungswinkel $\operatorname{tg} \alpha = -2,03$

Aktivierungsenergie

$q = 9,2 \text{ kcal/mol}$

b) belichtet

T°C	%Zerfall
17	4,5
50	8,6
103	25,2
125	29,6
140	37,6

k _{rel}	log 10k	1/T.10 ⁻³
0,02	0,230	3,44
0,03	0,628	3,09
0,12	1,110	2,66
0,13	1,210	2,50
0,20	1,309	2,41

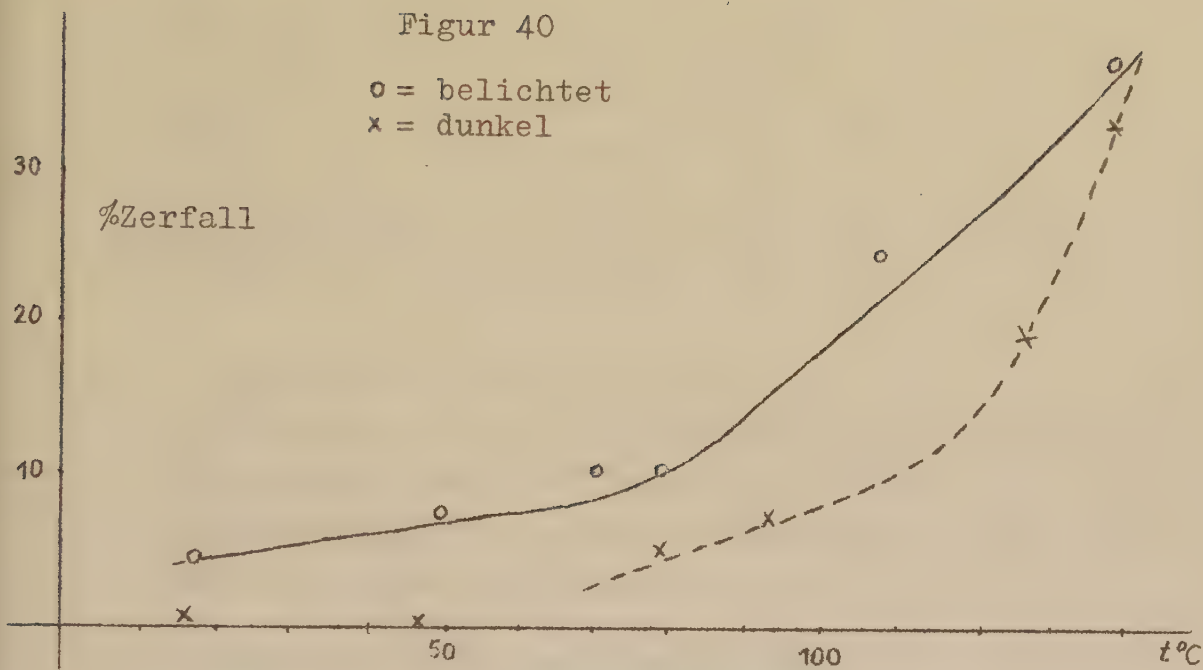
Neigungswinkel $\operatorname{tg} \alpha = -0,96$

Aktivierungsenergie

$q = 4,2 \text{ kcal/mol}$

Auch bei diesem Luminophor konnte keine zeitliche Änderung im Reaktionsablauf bemerkt werden (Tabelle 12).

Figur 40



Figur 41

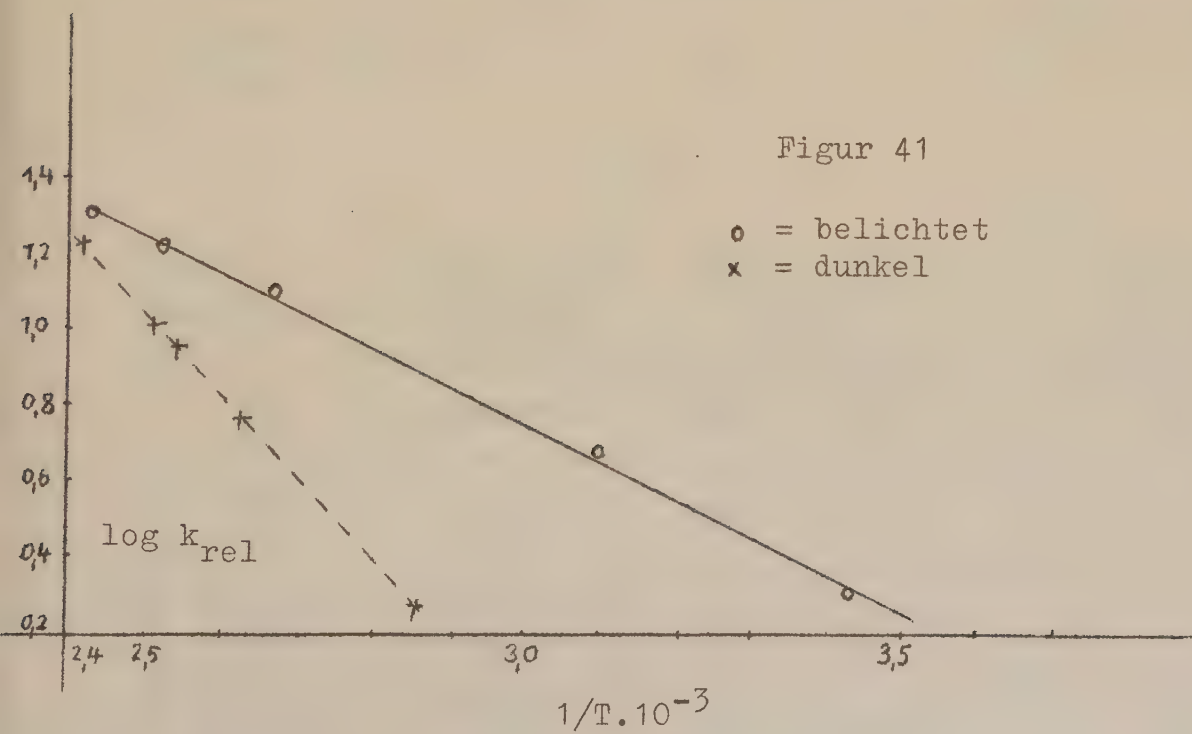


Tabelle 12

Zeitdauer (Std.)	-	0,2	4,0	14	16	17	19	21	22	-
Zerfall (%)	-	7,8	7,0	6,2	8,0	7,3	7,6	8,6	7,2	-
Galvanom. Ausschlag (mm)	150	132	130	140	131	134	129	132	129	152

Die Prüfung auf Chemilumineszenz verlief beim Magnesiumarsenat wie bei den bisher geschilderten Proben. Nur bei Temperaturen über 200°C und bei Gegenwart von organischen Substanzen tritt ein, mit der Photozelle nicht mehr erfaßbares, grünliches Leuchten auf.

4. Zusammenfassung und Diskussion.

Eine zusammenfassende Darstellung der sich aus den Messungen ergebenden Aktivierungsenergien gibt Tabelle 13 wieder.

Tabelle 13

Leuchtstoff	Farbe der Resonanz- strahlung	Aktivierungs- energie dunkel belichtet (kcal/Mol)		Galvanometer- ausschlag dunkel belicht. (mm)	
ZnS	goldgelb	32,6	29,1	-	-
CaS	gelb	8,0	7,7	47	42,5
Barium- silikat	weiß bis violett	1,6	1,5	58	49
Calcium- silikat	schwach rosa	7,8	5,6	-	-
Magnesium- arsenat	rot	9,2	4,3	150	130

Wie daraus zu ersehen ist tritt bei allen untersuchten

Substanzen eine Erhöhung des Ozonzerfalls bei Belichtung des Luminophors ein. Entsprechend der Aktivitätszunahme tritt sofort eine Abnahme der Eigenstrahlung ein. In keinem Falle konnte ein zeitliches Abklingen der Reaktion oder ein Löschen der Fluoreszenz durch die Reaktion beobachtet werden.

Besonders stark zeigt sich die Beeinflussung der katalytischen Reaktion durch die Belichtung beim Magnesiumarsenat. Dieser Luminophor liefert zugleich die stärkste Eigenstrahlung.

Eine photochemische Ozonzersetzung ist nach Untersuchungen des homogenen Ozonzerfalls nicht anzunehmen.

Die Deutung dieser Versuchsergebnisse kann an Hand des für Leuchtstoffe gültigen Bändermodells gegeben werden. Durch Einstrahlung von Licht gelangen Elektronen, wie bereits einleitend erwähnt, aus dem Valenzband in das Leitfähigkeitsband. Während unter normalen Bedingungen der ursprüngliche Zustand unter Aussendung der entsprechenden Sekundärstrahlung wieder hergestellt wird, tritt bei Anwesenheit von Ozon eine Reaktion ein.

Das Ozon ist eine stark elektrophile Substanz. Der Zerfall nimmt mit Zunahme der Basizität des Katalysators zu (7). Das Ozon benötigt also Elektronen, um zerfallen zu können.

Wie aus vielen Untersuchungen hervorgeht, ist der erste Schritt dieser Zerfallsreaktion die Chemisorption des Ozons am Katalysator. Diese kann jedoch nur erfolgen, wenn Elektronen zur Verfügung stehen.

Durch die Belichtung und die damit verbundene Anhebung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitfähigkeitsband kann die Chemisorption erleichtert werden. Ferner kann der Elektronenübergang eine Aktivierung des Chemisorpts hervorrufen. Dadurch tritt eine deutliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ein.

Wie aus den Versuchen zu entnehmen ist, tritt bei Be-

lichtung der Luminophore scheinbar eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie ein. In Wirklichkeit bleibt die Aktivierungsenergie der Dunkelkatalyse für die einzelnen Luminophore auch bei Belichtung unverändert. Durch die Anregung der Leuchtstoffe findet neben dieser Dunkelreaktion jedoch auch noch eine Photokatalyse des Ozonzerfalls statt, deren Aktivierungsenergie $q = 0$ ist. Die temperaturabhängige Dunkelreaktion und die temperaturunabhängige Lichtreaktion addieren sich nun zur Gesamtreaktion. Somit liegen die Zerfallswerte bei Belichtung um den photokatalytischen Anteil höher als die der ursprünglichen Dunkelkatalyse. Mit steigender Temperatur nimmt die Dunkelreaktion zu, während die Photokatalyse konstant bleibt. Bei einer bestimmten Temperatur gehen die beiden Zerfallskurven ineinander über, da der photokatalytische Anteil der Gesamtreaktion bei höheren Temperaturen gering ist, gegen die hohe Dunkelkatalyse. Die Neigung der Geraden bei belichteten Luminophoren ist somit wegen dem erhöhten Zerfall bei niedrigen Temperaturen geringer, die Aktivierungsenergie hat scheinbar abgenommen.

Daraus ergibt sich auch, daß Luminophore mit starker Eigenstrahlung durch Belichtung auch die stärkste Erniedrigung der Aktivierungsenergie erleiden.

Dem Luminophor fehlen nun die für die Reaktion verbrauchten Elektronen. Diese kehren nach der Katalyse jedesmal wieder in den katalysator zurück. Offensichtlich gelangen sie aber nicht über das Leitband unter Emission der entsprechenden Strahlung in das Grundband; vielmehr zeigt das Absinken der Lumineszenz während der Reaktion, daß dieses Fallen des Elektrons in das Grundband auf irgendwelchen Wegen strahlungslos verläuft.

Nach Beendigung der Reaktion stehen wieder alle Leuchtelektronen für den Strahlungsvorgang zur Verfügung; die ursprüngliche Intensität wird erreicht.

Beim Zerfall eines Mol Ozons werden 34,5 kcal frei. Die bei dieser Untersuchung verwendeten Sauerstoffozonge-

mische hatten nur $3 \cdot 10^{-3}$ Mole O_3 im Liter Gas. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,4 ml/sec werden also bei 100 %igem Zerfall nur 0,034 cal/sec frei. Wie aus Tabello 13 zu sehen ist, sind die meisten Leuchtstoffe, insbesondere auch das Zinksulfid nur äußerst schlechte Katalysatoren für den Ozonzerfall, sodaß nur ein geringer Bruchteil dieser Energie zur Verfügung steht. Im Falle der Leuchtstoffe muß erst thermische Energie zugeführt werden, ehe das Ozon vollkommen zerfällt.

Selbst die beim Zerfall eines Mol Ozons freiwerdende Energie genügt nicht für die Anregung der Leuchtstoffe. Die Erregerstrahlung muß gemäß dem STOKES'schen Gesetz kleinere Wellenlängen besitzen als das ausgestrahlte Fluoreszenzlicht. Wie aus Tabelle 13 zu entnehmen ist, liegt die emittierte Strahlung zumindest im Rot. Das bedeutet nun, daß die entsprechenden Energiewerte der Lichtquanten bei annähernd 40 kcal liegen. Daraus ist zu schließen, daß die beim Zerfall des Ozons freiwerdende Energie bei weitem nicht für die Anregung der Leuchtstoffe genügt.

Die Chemilumineszenz, die also nur auf eine Reaktion des Ozons mit dem Leuchtstoff beruhen müßte, konnte in keinem Fall beobachtet werden. Erst bei Temperaturen über $200^{\circ}C$ macht sich bei Gegenwart von Fremdgasen oder Spuren organischer Substanzen ein äußerst schwaches Leuchten bemerkbar, das bei Steigerung der Temperatur etwas stärker wurde. Die erzielten Intensitäten waren so gering, daß mit einem Selen-Photoclement keine Messungen durchgeführt werden konnten. Für die visuelle Beobachtung war eine Dunkeladaption des Auges von 20 - 30 Minuten nötig.

Die Farbe des Leuchtens entsprach in allen Fällen der bei der Ozonisation in den Entladungsröhren beobachtbaren Strahlung. Sie ist unabhängig von der Art der organischen Substanzen.

Diese Ergebnisse stehen in vollem Einklang zu den von TRAUTZ (40) und STUCHTEY (39) stammenden Beobachtungen über das Leuchten des thermisch zerfallenden Ozons.

Manche organische Substanzen, wie Papier, Watte und die Finger, beginnen, mit Ozon in Berührung gebracht, bereits bei 30°C zu leuchten.

Die von SCHENCK (11) beobachtete Chemilumineszenzerscheinung an der Sidotblende rührt vermutlich von der Ozoneinwirkung auf organische Substanzen her, und nicht von einem Einwirken des zerfallenden Ozons auf Zinksulfid.

C. Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit sollte an Beispiel des Ozonzerfalls an Nickeloxyd und verschiedenen Luminophoren geprüft werden, ob bei diesen Substanzen ein Zusammenhang zwischen elektronischem Aufbau und katalytischen Eigenschaften festzustellen ist.

Durch chemische und physikalische Untersuchungen von Nickeloxyden mit verschiedenem Sauerstoffgehalt konnte die chemische Zusammensetzung und der elektronische Aufbau der Substanzen ermittelt werden. So ergaben die Leitfähigkeitsmessungen eindeutig, daß es sich bei dem im Handel erhältlichen schwarzen "Nickel-III-Oxyd" (Riedel-de Haen) in Wirklichkeit um ein Nickel-II-Oxyd mit Metallunterschub handelt.

Ein dargestelltes schwarzes Oxyd hatte einen Sauerstoffanteil, der einem Ni_2O_3 -Gehalt von 49,6% entsprach. Dieses Produkt war also sehr stark fehlgeordnet.

Die Farbe der einzelnen Substanzen hängt von dem jeweiligen Sauerstoffgehalt ab. So war ein kontinuierlicher Übergang von schwarz über dunkelbraun und hellbraun bis grün mit abnehmendem Gehalt an Überschußsauerstoff, also mit Verringerung der Defektelektronenzahl, zu beobachten.

Die Leitfähigkeit steigt mit Zunahme des Sauerstoffgehalts. Auch die Druckabhängigkeit und die Temperaturabhängigkeit nehmen mit steigendem Sauerstoffeinbau zu.

Unter anderem wurde auch festgestellt, daß Nickelcarbonat, in Ozon gebracht, sich unter CO_2 Abgabe und entsprechender Sauerstoffaufnahme schwarz färbt.

Es konnte gezeigt werden, daß festes Nickelhydroxyd mit Ozon sich ebenfalls unter Sauerstoffaufnahme schwarz färbt. Dies stellt eine der gewöhnlichen Darstellungsmethode des schwarzen Nickeloxyds durch Oxydation von

frischgefälltem Nickelhydroxyd in Lösung entsprechende Reaktion in festem Zustand dar.

Der katalytische Ozonzerfall am Nickeloxyd zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Sauerstoffanteil zunächst zunimmt; die Aktivierungsenergie wird geringer. Bei weitersteigendem Einbau von Sauerstoff wurde die Reaktionsgeschwindigkeit unter gleichzeitigen Anstieg der Aktivierungsenergie kleiner. An Hand dieser Ergebnisse konnte ein Mechanismus für die katalytische Reaktion gegeben werden, der mit dem des N_2O -Zerfalls an Defektleitern übereinstimmt.

Auch die Erscheinung, daß schwarze Nickeloxyde mit Ozon in Berührung gebracht eine Steigerung des aktiven Sauerstoffgehalts erfahren, während die grünen Nickeloxye keinen zusätzlichen Sauerstoff aufnehmen, konnte auf Grund des unterschiedlichen Gehalts an Defektelektronen erklärt werden.

Die Untersuchung des katalytischen Ozonzerfalls an Leuchtstoffen zeigte, daß bei Belichtung ein scheinbares Absinken der Aktivierungsenergie für die Zerfallsreaktion eintritt.

Dieser Effekt ist um so stärker, je größer die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ist.

Verbunden ist diese Zunahme der Zerfallsreaktion mit einer entsprechenden Abnahme der Eigenstrahlung.

Bei der Beleuchtung von Luminophoren treten Elektronen vom Valenzband ins Leitfähigkeitsband über. Dadurch wird nun die Chemisorption des Ozons an den Leuchtstoffen erleichtert, und eine Aktivierung des Chemisorpts bewirkt. Neben der temperaturabhängigen Dunkelkatalyse findet bei Belichtung noch eine temperaturunabhängige Photokatalyse statt.

Die von der Reaktion beanspruchten Elektronen stehen dem Leuchtstoff nicht mehr für den Lichtemissionsschritt

zur Verfügung. Nach der Katalyse gehen nämlich die Elektronen strahlungslos in das Grundband zurück. Erst nach Beendigung der Ozoneinwirkung wird die ursprüngliche Intensität der Lumineszenz wieder erreicht.

Eine Chemilumineszenz, die durch Reaktion des Ozons an den Leuchtstoffen hervorgerufen würde, konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Erst bei Temperaturen über 200°C und in Gegenwart von organischen Substanzen oder Fremdgasen konnte ein äußerst schwaches Leuchten beobachtet werden. Die Farbe entsprach hierbei der bei Ozongewinnung durch stille elektrische Entladung auftretenden Strahlung. Die Intensität ist jedoch viel schwächer, ein Selen-Photoelement sprach auf dieses Leuchten nicht mehr an.

Es konnte gezeigt werden, daß verschiedene organische Substanzen bereits bei 30°C im Ozon leuchten. Aus den Versuchsergebnissen kann gefolgert werden, daß die von SCHENCK an der Sidotblende beobachtete Lichterscheinung nicht von einem Einwirken des zerfallenden Ozons auf den betreffenden Leuchtstoff herrührt. Es ist anzunehmen, daß es sich bei der beobachteten Strahlung in Wirklichkeit um ein durch Einwirken von Ozon auf organische Substanzen herrührenden Leuchten handelte.

In dieser Arbeit konnte so am Beispiel des Nickel-oxyds, einem typischen Vertreter der Halbleiterklasse und am Beispiel der Leuchtstoffe das Vorhandensein eines Zusammenspiels von elektronischem Aufbau und katalytischer Wirksamkeit bewiesen werden.

Literaturverzeichnis.

- 1) Schwab, G.-M. und Z.phys.Chem.(B) 9 265 (1930)
Mitarbeiter 25 401 1934
- 2) Schwab, G.-M. Naturwissenschaften 31 322/334 (1943)
- 3) Wagner, C. u. Z.Elektrochem.angew.phys.Chemie
K.Hauffe 44 172 (1938)
- 4) Schwab, G.-M. u. Z.phys.Chem. (NF) 1 42 (1954)
J.Block
- 5) Garner, W.E. u. Disc.Faraday Soc. 6 246 (1950)
Mitarbeiter Proc.Roy.Soc.(London)(4) 197 314
(1949)
- 6) Franz, K. Diplomarbeit München 1957
- 7) Hartmann, G. Dissertation München 1955
- 8) Le Blanc, M. u. Z.Elektrochem. 32 58 u. 204 (1926)
H.Sachse
- 9) Le Blanc, M. u. Z.Elektrochem. 39 204 (1933)
R.Müller
- 10) Schwab, G.-M. u. siehe Pascher, Diss.München 1955 u.
Mitarbeiter I.Schlee Entwurf einer Diss.München
1957
- 11) Richarz, F. u. Sitzungsberichte d.preuss.Akad.
R.Schenck 490 (1904)
- 12) Jahn, St. Z.anorg.Chemie 60 337 (1908)
- 13) Warburg, E. Ann.Phys.(4) 9 1286 (1902);
 13 1080 (1904)
- 14) Perman u. Proc.Roy.Soc. (London) Serie A
Greaves 80 353 1908
- 15) Riesenfeld, E.A. u. Z.phys.Chem. 130 241 (1927)
Bohnholtzer
- 16) Riesenfeld, E.A. u. Z.phys.Chem. Abt.A 138 268 (1928)
H.J.Schumacher
- 17) Glissmann, A. u. Z.phys.Chem. Abt.B 21 323 (1933)
H.J.Schumacher
- 18) Magnus, A. u. Z.phys.Chem. 145 41 (1929)
K. Grähling

- 19) Harteck, P. u. S.Dondes J.chem.Physics 21 2240 (1953)
- 20) Hartmann, G. Diplomarbeit München 1955
- 21) Brunauer, Emmett u.Teller J.Am.chem.Soc. 60 309 (1938)
- 22) Marhenkel, H. Dissertation München 1956
- 23) Emmett u. Brunauer J.Am.chem.Soc. 56 35 (1934)
- 24) Schottky, W. Z.phys.Chem. (B) 29 335 (1935)
- 25) Frenkel, J. Z.Physik 35 652 (1926)
- 26) Bellucci, I. u. F.Clavari Gaz.chim.italiana 36 I 58 (1906)
- 27) Baumbach, H.H.v. u.C.Wagner Z.phys.Chem. (B) 22 199 (1933)
- 28) Verwey, E.J.W. P.W.Haayman u. F.C.Romeyn Chem.Weekblad 44 705 (1948)
- 29) Hauffe, K. Ann.Phys. (6) 8 201 (1950)
- 31) Dünwald, H. u. C.Wagner Z.phys.Chem. (B) 22 212 (1933)
- 32) Fricke, R. siehe Handbuch d.Katalyse 4.Bd. I Seite 1 - 150
- 33) Garvin, D. J.Am.chem.Soc. 76 1523 (1954)
- 34) Wagner, C. u. K.Hauffe Z.Elektrochem.angew.phys.Chemie 44 172 (1938)
- 35) Hauffe, K. R.Glang u. H.J.Engell Z.phys.Chem. 201 223 (1952)
- 36) Krüger, F. u. M.Moeller Phys.Zeitschr. 13 729 (1912)
Nernst Festschr. 1912 S.240
- 37) Meyer, E. Ann.d.Phys. (4) 12 849 (1903)
- 38) Warburg, E. Sitzungsberichte d.Kgl.Preuss.Akad. d.Wiss.Berlin 1913 652 u.1914 878

- 39) Stuchtey, K. Z.f.Wissenschaftl.Photographie
19 161 (1920)
- 40) Trautz, M. u. Ann.d.Phys. 67 527
W.Seidel
- 41) Riesenfeld, E.M. u. B.d.dtsch.Chem.Ges. 55 2088
G.-M.Schwab (1922)
- 42) Scherrer, P. Göttinger Nachrichten
Sitzung vom 26.7.1918

Lebenslauf.

Ich, Karl F r a n z , wurde am 1. August 1928 in Bayerisch-Gmain geboren, als Sohn des Oberzollinspektors Karl Franz und dessen Ehefrau Therese, geborene Britzl.

Von 1935 - 1939 besuchte ich die Volksschule in Mittenwald und Freising. Im Jahre 1939 trat ich in die Oberschule in Freising ein. Im Januar 1944 wurde ich als Flakhelfer nach München einberufen. Nach Kriegsende besuchte ich wieder die Oberschule in Freising und legte dort 1948 die Reifeprüfung ab.

Nach Ableistung des vorgeschriebenen Aufbaudienstes erhielt ich für das Sommer-Semester 1949 die Zulassung für das Chemie-Studium an der Universität München. Im Februar 1955 unterzog ich mich dem mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Anschließend wurde ich von Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab als Mitarbeiter im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität aufgenommen.

Im August 1956 habe ich geheiratet. Den experimentellen Teil meiner Diplomarbeit konnte ich im November 1956 abschließen.

